

**WASSER- UND IONENTRANSPORT DURCH
HOCHPOLYMERE MEMBRANEN AUS
POLYVINYLALKOHOL UND DESSEN DERI-
VATEN UNTER DEN BEDINGUNGEN DER
OSMOSE UND DER UMGEKEHRTEN OSMOSE**

Ein Beitrag zur Untersuchung von Anwendungsmöglichkeiten des Polyvinylalkohols und dessen Derivaten zur Herstellung von asymmetrischen Membranen für die Meerwasserentsalzung und Abwasserreinigung

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen — Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

DIETMAR MITTELSTÄDT

Erlangen 1973

WASSER- UND IONENTRANSPORT DURCH HOCHPOLYMERE MEMBRANEN AUS POLYVINYLALKOHOL UND DESSEN DERI- VATEN UNTER DEN BEDINGUNGEN DER OSMOSE UND DER UMGEKEHRTEN OSMOSE

Ein Beitrag zur Untersuchung von Anwendungsmöglichkeiten des Polyvinylalkohols und dessen Derivaten zur Herstellung von asymmetrischen Membranen für die Meerwasserentsalzung und Abwasserreinigung

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen — Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

DIETMAR MITTELSTÄDT

Erlangen 1973



Als Dissertation genehmigt von der

Technischen Fakultät

der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der Einreichung: . . . 02.04.1973

Tag der Promotion: . . . 24.07.1973

Dekan: Prof. Dr. G. Meinardus

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Peter, Prof. Dr. H. Hofmann . . .

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Technische Chemie II der Universität Erlangen - Nürnberg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Peter ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. S. Peter danke ich für das stets fördernde Interesse und die großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Neben allen Angehörigen des Institutes habe ich besonders meiner Mitarbeiterin Frau E. Führer für ihre Hilfe bei der Herstellung der Präparate und Durchführung der Analysen zu danken. Herrn Oberingenieur a. D. B. Drude danke ich für seine wertvollen Anregungen zu dieser Arbeit. Mein weiterer Dank gilt Frau Piper aus dem Institut für Werkstoffwissenschaften III für die Durchführung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Erlangen, Februar 1973

D. Mittelstädt

II

INHALT

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung	4
2. Literaturübersicht und Theorie	8
2.1 Das Prinzip der Osmose und der Umgekehrten Osmose	8
2.1.1 Die Umgekehrte Osmose als technologischer Prozeß	13
2.2 Membranmodelle und Transportmechanismen durch Membranen	17
2.2.1 Die Porenmembran	24
2.2.2 Die Löslichkeitsmembran	27
2.2.3 Adsorptionsmodell nach S. Sourirajan	30
2.3 Bildungsmechanismus asymmetrischer Membranen	32
2.3.1 Herstellung von asymmetrischen Zelluloseacetat-Membranen	42
2.4 Eigenschaften des Polyvinylalkohols	46
2.4.1 Das System "PVA/Wasser"	48
3. Untersuchung der Produkt- und Ionenflüsse, sowie des Rückhaltevermögens an Membranen aus Polyvinylalkohol und dessen Derivaten in Experimenten der Osmose und der Umgekehrten Osmose	51
3.1 Aufbau der Versuchsanordnungen	51
3.1.1 Versuchsanordnung für die Osmose	51
3.1.2 Versuchsanordnung für die Umgekehrte Osmose mit Rührvorrichtung	53
3.1.3 Versuchsanordnung für die Umgekehrte Osmose mit mehreren durchströmten Zellen	57
3.2 Herstellung des polymeren Membranmaterials	60
3.2.1 Verwendete Substanzen	60

III

3.2.2 Umsetzung des PVA mit Acetaldehyd	62
3.2.3 Analysenmethoden des Membranmaterials	63
3.3 Herstellung der Membranen aus PVA und dessen Derivaten	64
3.3.1 Herstellung von homogenen (symmetrischen) Membranen	64
3.3.2 Herstellung von asymmetrischen Membranen	67
3.4 Versuchsdurchführung	68
3.4.1 Versuchsdurchführung der Osmose	68
3.4.2 Versuchsdurchführung der Umgekehrten Osmose	69
3.4.3 Methoden zur Analyse der Ausgangslösungen und des Filtrats	71
3.4.4 Auswertung der Meßergebnisse	72
3.5 Experimentelle Ergebnisse	74
3.5.1 Eigenschaften homogener Membranen aus PVA und dessen Derivaten unter den Bedingungen der Osmose in Zucker- und Salzlösungen	74
3.5.2 Eigenschaften homogener Membranen aus PVA und dessen Derivaten unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose in Zucker- und Salzlösungen	83
3.5.3 Einfluß der Temperatur, der Salzkonzentration, der Strömungsgeschwindigkeit und der Versuchszeit auf die Eigenschaften der homogenen Membranen PVA (008) unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose in Salzlösungen	91
3.5.4 Reproduzierbarkeit von Membranen PVA (008)	96
3.5.5 Eigenschaften homogener Membranen aus Polyvinylacetalen unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose	100

3.5.6 Trübungskurven der Systeme "Polyvinyl- acetal/Wasser"	102
3.5.7 Untersuchungen der ternären Systeme "Äthanol/Polyvinylacetal/Wasser"	105
3.5.8 Eigenschaften und Strukturen asymmetri- scher Membranen aus PVB	107
4. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	118
5. Anhang	122
6. Literaturverzeichnis	136

Zusammenfassung

Es wurden in einer Literaturübersicht die für das Verständnis notwendigen Begriffe geklärt und das Herstellungsverfahren asymmetrischer Filme unter Verwendung der Zelluloseacetat-Membran als Beispiel erläutert.

Neben einer Zelle für osmotische Experimente werden zwei Apparaturen beschrieben, in denen Membranen unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose getestet werden können. Die erste Apparatur besteht aus einem Autoklaven mit Rührvorrichtung, ist mit Hilfe eines Wasserbads voll thermostatisierbar und für Drucke bis 110 bar ausgelegt. Die zweite Apparatur besteht aus einem Block mit sechs durchströmten Zellen. Sie ist für Arbeitsdrucke bis 150 bar geeignet und erlaubt die gleichzeitige Untersuchung von sechs Membranen.

Die Herstellung von polymeren Substanzen und deren Verarbeitung zu homogenen und asymmetrischen Membranen wird beschrieben. Homogene Membranen werden durch Ausgießen einer 7%igen wässrigen PVA (45 000)-Lösung und Verdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur erhalten. Durch anschließendes Tempern oder Verestern mit Dicarbonsäuren werden die Filme wasserunlöslich gemacht. Asymmetrische Membranen werden aus Polyvinylacetalen gewonnen, indem die zu einem Film ausgezogene alkoholische Lösung in Eiswasser gefällt wird.

Die Untersuchungen an Folien PVA (008) und durch Tempern bzw. Verestern hergestellten Membranen zeigen, daß die getesteten Filme als Löslichkeitsmembran aufzufassen sind. Für den Trans-

port des Wassers durch die PVA-Membranen wird eine Aktivierungsenergie von $5,9 \pm 0,2$ Kcal/mol gefunden, die etwa der Energie für die Wasserstoffbrückenbindung zu Sauerstoff entspricht. Die Annahme einer Löslichkeitsmembran wird dadurch gestützt, daß unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose DMSO (Dimethylsulfoxid), das ebenfalls ein gutes Lösungsmittel für PVA ist, mit nahezu gleicher Geschwindigkeit durch die Membran tritt wie Wasser. Die homogenen PVA-Membranen zeigen gegenüber Salzionen in wässriger Lösung selektives Verhalten. Das Rückhaltevermögen für Chlorid-, Bicarbonat- und Sulfationen nimmt in der aufgeführten Reihenfolge zu.

Der Einfluß von Temperatur, Salzkonzentration, Versuchszeit und Strömungsgeschwindigkeit der Versuchslösung auf die Eigenschaften der Membran PVA (008), sowie deren Reproduzierbarkeit wurden untersucht. Mit steigender Temperatur wachsen die Flüsse an, während das Salzurückhaltevermögen abnimmt. Mit zunehmender Salzkonzentration der Versuchslösung fallen Chloridrückhaltevermögen und Produktfluß ab; der Chloridfluß dagegen steigt an. Bis zu Strömungsgeschwindigkeiten von 600 ml/min nehmen Produktfluß, Chloridfluß und Chloridrückhaltevermögen geringfügig zu. Eine weitere Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit bringt keine Änderungen, die außerhalb der Meßfehler liegen. Während einer längeren Versuchszeit bleiben nach einer kurzen Anlaufzeit die Membraneigenschaften innerhalb der Meßgenauigkeit konstant.

Homogene Membranen aus polymeren Vinylacetalen wurden unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose getestet. Die gefundenen Ergebnisse zeigen, daß Polyvinylacetale als Ausgangsmate-

rial für asymmetrische Filme geeignet sind. Mit Hilfe der Trübungstitration wurde das Phasenverhalten der binären Systeme "Polyvinylacetal/Wasser" und der ternären Systeme "Äthanol/Polyvinylacetal/Wasser" untersucht. Die ternären Systeme weisen Mischungslücken auf, die umso ausgeprägter sind, je weniger freie Hydroxylgruppen im polymeren Material enthalten sind.

Aus Butyraldehydpolyvinylacetal-Lösungen in Äthanol, die einen Zusatz von DMF (Dimethylformamid) enthielten, konnten grobporige asymmetrische Membranen hergestellt werden. Diese Membranen sind im Gegensatz zu homogenen Membranen aus demselben Material permeabel für Wasser und zeigen eine Selektivität gegenüber Chloridionen. Die Asymmetrie der Filme wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes bewiesen.

1. Einleitung

Die fortschreitende Industrialisierung, die damit verbundene Anhebung des Lebensstandards und nicht zuletzt die starke Bevölkerungszunahme auf der Erde haben den Wasserbedarf so sehr gesteigert, daß die Beschaffung von Süßwasser ein schwieriges Problem geworden ist. In den USA durchgeführte statistische Untersuchungen ergaben, daß noch in diesem Jahrhundert viele Städte ihren Trinkwasserbedarf nicht mehr aus Grundwasservorräten decken können und gezwungen sein werden, andere Quellen zu erschließen.

Eine Möglichkeit zur Süßwassergewinnung ist die Entsalzung von Meer- und Brackwasser. Der mittlere Salzgehalt des Meerwassers beträgt 35 000 ppm. Brackwasser hat einen geringeren Salzgehalt (der Mittelwert beträgt etwa 5 000 ppm).

Die zulässige Grenze an Salz für Trinkwasser wird zu 400 ppm angegeben. Für die Bewässerung landwirtschaftlicher Kulturen muß je nach Umständen der Salzgehalt des verwendeten Wassers noch geringer sein. In Abb. 1 sind die einzelnen thermischen und physikalisch-chemischen Verfahren aufgeführt, die zur Aufbereitung von Meer- und Brackwasser vorgeschlagen oder benutzt werden. Grundsätzlich kann an folgende Verfahren gedacht werden:

Ausfrieren, Destillation, Extraktion, Trennung mit Membranen, Ionenaustausch und Ausfällen. Von den aufgeführten Verfahren ist die Destillation die älteste und heute immer noch am meisten verwendete Methode zur Gewinnung von Süßwasser aus Meer- und Brackwasser. In der Reihe der Destillationsverfahren nimmt

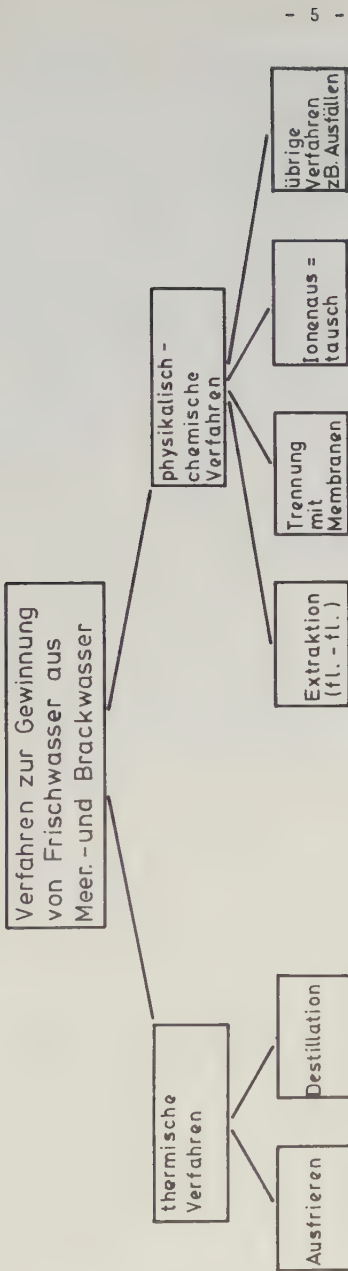


Abb. 1 Übersicht der verschiedenen Verfahren zur Gewinnung von Frischwasser [1]

heute die Mehrstufen-Entspannungsverdampfung die führende Position ein. Für eine rationelle Durchführung sind etwa 30 - 50 Stufen und eine mehrfache Umwälzung des Meerwassers durch den ganzen Kreislauf erforderlich [2]. Die größten praktischen Schwierigkeiten bereiten bei allen Destillationsverfahren die Korrosion und die Krustenbildung. Letztere wird durch die Anwesenheit von Salzen verursacht, deren Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt. Die Krustenbildner müssen durch Vorbehandlung des Meerwassers soweit als möglich entfernt werden. Der Bildung von Krusten durch CaSO_4 beugt man dadurch vor, daß eine Betriebstemperatur von 120°C nicht überschritten wird. Der thermodynamische Wirkungsgrad der Destillationsverfahren ist relativ niedrig, etwa ein bis zwei Prozent pro Stufe in großen Anlagen.

Auch die anderen Verfahren zur Meer- und Brackwasserentsalzung, wie z. B. das Gefrierverfahren, die Elektrodialyse und der Ionenaustauschprozeß, haben entscheidende wirtschaftliche Nachteile. Deshalb ist man weiter bemüht, einerseits die bereits bestehenden Verfahren zu verbessern, andererseits nach neuen Verfahrenswegen bei der Wasserentsalzung zu suchen. Eine aussichtsreich erscheinende Möglichkeit, die gegenwärtig intensiv untersucht wird, ist die Methode der Umgekehrten Osmose.

Interessant sind möglicherweise auch Kombinationen von Umgekehrter Osmose und Destillation, wobei durch den Membranprozeß mit möglichst geringem Energieaufwand die Krustenbildner entfernt werden. Die weitere Entsalzung, im wesentlichen das Entfernen von Kochsalz, könnte dann mit Hilfe einer Mehrstufen-Entspannungsverdampfung bei Temperaturen über 120°C durchgeführt werden.

Bisher hat man nur zwei Membranmaterialien zur industriellen Reife entwickelt [3], nämlich "Zelluloseacetat" (Eastman Corp., USA) und "Nylon" (E. J. du Pont de Nemours and Comp. Inc., USA). Darüberhinaus wurden viele weitere Polymere im Labormaßstab untersucht in der Hoffnung, daraus Membranen zu gewinnen, die besser und wirtschaftlicher arbeiten als die bereits bekannten [4 - 16, 18]. Über Membranen aus Polyvinylalkohol (PVA) zur Meer- und Brackwasserentsalzung ist nur wenig bekannt. Die veröffentlichten Untersuchungen beschränken sich auf homogene Filme aus PVA und dessen Derivaten; die Herstellung asymmetrischer Membranen aus diesen Materialien ist noch nicht beschrieben worden. Daher ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, diese Lücke zu schließen und den Wasser- und Ionentransport durch Membranen aus PVA und dessen Derivaten, sowie die für ein wirtschaftliches Arbeiten notwendige Herstellung asymmetrischer Membranen aus diesen Polymeren zu untersuchen.

2. Literaturübersicht und Theorie

2.1 Das Prinzip der Osmose und der Umgekehrten Osmose

Das Phänomen der Osmose ist schon seit über 200 Jahren bekannt. Unter Osmose wird der spontane Durchfluß des Lösungsmittels bei konstanter Temperatur von einer verdünnteren zu einer höherkonzentrierteren Lösung durch eine semipermeable Membran verstanden. In Abb. 2 ist eine Zelle schematisch dargestellt, die durch eine Membran in zwei Räume geteilt wird. In den einen Raum wird eine binäre, verdünnte Lösung mit der höheren Lösungsmittelkonzentration x_L' , in den anderen eine mit der niedrigeren Lösungsmittelkonzentration x_L'' gegeben (Abb. 2 a).

Durch die für das Lösungsmittel permselektive Membran tritt bei konstanter Temperatur und gleichem Druck p'' aufgrund der chemischen Potentialdifferenz

$$\Delta\mu_L = \mu_L' - \mu_L'' \quad (1)$$

ein spontaner Lösungsmittelfluß ϕ_L [mol/cm² sec] zur Phase mit der niedrigeren Lösungsmittelkonzentration ein:

$$\phi_L = \frac{1}{F} \cdot \frac{dn_L''}{dt} \quad (2)$$

Hierbei ist F die Membranfläche und dn_L''/dt die Zunahme der Mole Lösungsmittel pro Zeiteinheit.

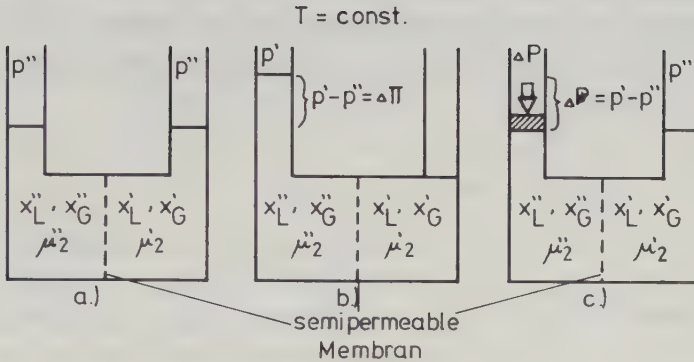


Abb. 2 Das Prinzip der Osmose und Umgekehrten Osmose

Da die Entropieproduktion dS/dt bei jedem spontan ablaufenden Vorgang positiv ist, folgt für konstante Temperatur:

$$\frac{dS}{dt} = F \cdot \Phi_L (\mu_L' - \mu_L'') > 0 \quad (3)$$

Der Fluß Φ_L hat die gleiche Richtung wie das Gefälle des chemischen Potentials des Lösungsmittels. Der Lösungsmittelfluß Φ_L hört dann auf, wenn das chemische Potential des Lösungsmittels in beiden Zellenteilen gleich, also

$$\mu_L' = \mu_L'' \quad (4)$$

ist.

Gleichgewicht bei verschiedenen Konzentrationen kann eintre-

ten, wenn in beiden Zellenteilen verschiedene Drucke herrschen. Die Phase " mit dem kleineren Lösungsmittelgehalt steht dann unter einem höheren Druck. Die im Gleichgewicht vorhandene Druckdifferenz kann durch Integration der totalen Differentialgleichung für die chemische Potentialdifferenz des Lösungsmittels erhalten werden [41]:

$$d\mu_L = - S_L dT + V_L dP + d_c \mu_L \quad (5)$$

Der Index "c" soll andeuten, daß dieser Beitrag zu $d\mu_L$ nur von der "chemischen Änderung", d. h. Änderung der Molzahlen herrührt. V_L ist das partielle Molvolumen des Lösungsmittels. Die Integrationsgrenzen der Gleichung (5) entsprechen den Zuständen in den beiden Außenphasen. Der Index "L" bezieht sich auf das allein durch die Membran durchtrittsfähige Lösungsmittel L. Es wird ein isothermes System betrachtet ($dT = 0$) mit Teilchen ohne elektrische Ladung e. Der Integrationsweg für das totale Differential μ_L darf beliebig gewählt werden.

Zunächst soll bei konstantem Druck p'' der Molenbruch x_L des Lösungsmittels stetig die Werte zwischen den Zusammensetzungen der Außenphase durchlaufen (aus Gleichung (5) liefert nur $d_c \mu_L$ einen Beitrag). Anschließend läßt man bei konstanter Zusammensetzung x_L' den Druck p alle Werte zwischen p'' und p' durchlaufen (hierzu liefert nur $V_L dP$ einen Beitrag). Für die Differenz des chemischen Potentials des Lösungsmittels in beiden Phasen $\mu_L' - \mu_L''$ wird somit aus Gleichung (5) die folgende Beziehung erhalten:

$$\Delta \mu_L = \mu_L' - \mu_L'' = \Delta_c \mu_L(p'') + \int_{p''}^{p'} V_L(x_L', p) dp \quad (6)$$

$\Delta_c \mu_L (p'')$ bedeutet die Differenz $\mu_L' (p'') - \mu_L'' (p'')$ des chemischen Potentials in den beiden Außenphasen bei gleichem Druck p'' (Abb. 2 a). Nach Gleichung (4) verschwindet im Gleichgewichtszustand der linke Teil der Gleichung (6). Das Integral

$$\int_{p''}^{p'} \bar{V}_L (x_L', p) dp$$

kann man durch $\bar{V}_L \Delta \pi$ ersetzen, wobei $\Delta \pi = p' - p''$ und $\bar{V}_L$ ein geeigneter Mittelwert von V_L aus dem Integrationsintervall ist. Es wird somit die Gleichung (6) zu:

$$\Delta \pi = - \frac{\Delta_c \mu_L}{\bar{V}_L} \quad (7)$$

π wird der osmotische Druck genannt. Aus Gleichung (7) kann für ideale Lösungen und hohe Verdünnungen das VAN'T HOFF'sche Grenzgesetz abgeleitet werden:

$$\pi = RT c_A ; \quad (8)$$

wobei

c_A = die Konzentration der gelösten Komponente A,
 R = die allgemeine Gaskonstante und
 T = die absolute Temperatur ist.

Der osmotische Druck ist von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängig. Er beträgt beispielsweise für Meerwasser mit dem mittleren Salzgehalt von 3,5 Gew% etwa 25 atm. Tabellen osmotischer Drucke wässriger Lösungen sind von S o u r i - r a j a n [18] zusammengestellt worden.

Gleichgewicht kann auch erhalten werden, indem man auf den Zellenteil mit dem Druck p' eine konstante Druckdifferenz $\Delta P = p' - p''$ von außen vorgibt (Abb. 2 c). Erhöht man den angelegten Druck darüber hinaus, so entsteht ein Gefälle des chemischen Potentials in umgekehrter Richtung zur ursprünglichen Potentialdifferenz. Es entsteht ein zusätzlicher Lösungsmittelfluß Φ_L aus dem linken Zellenteil (Abb. 2 c) in den rechten bis sich ein neuer Gleichgewichtszustand einstellt. Dieses Phänomen wird als "Umgekehrte Osmose" bezeichnet.

Ist die Membran nicht permselektiv, sondern auch durchlässig für die gelöste Komponente A, so kann unter den obigen Versuchsbedingungen das System kein Gleichgewicht erreichen. Es muß eine der beiden Außenphasen verschwinden und zwar die unter dem höheren Druck. Es gilt für die Zeitabhängigkeit der freien Enthalpie G folgende Ungleichung:

$$\frac{dG'}{dT} + \frac{dG''}{dT} < 0 \quad (9)$$

Die freie Enthalpie einer homogenen Phase gegebener Zusammensetzung wächst mit zunehmenden Druck nach

$$\left(\frac{\delta G}{\delta P} \right)_{T, n_j} = V; \quad (10)$$

da V stets positiv ist. Weil nach der Ungleichung (9) die Summe der freien Enthalpie mit der Zeit abnimmt, ist ein Endzustand erst erreicht, wenn beide Außenphasen ganz auf der Seite des niedrigen Druckes vereinigt sind.

2.1.1 Die Umgekehrte Osmose als technologischer Prozeß

Die technologische Anwendung der Umgekehrten Osmose sollte als Verfahren konkreterweise "Hyperfiltration" genannt werden. Da aber der Ausdruck "Umgekehrte Osmose" allgemein üblich ist, will man auch im folgenden diese Bezeichnung beibehalten.

Die Umgekehrte Osmose ist ein allgemeines Verfahren zur Abtrennung, Aufkonzentrierung und Fraktionierung gelöster Substanzen in flüssigen Lösungen. Der Prozeß besteht darin, daß man die Lösung unter Druck über eine semipermeable Membran strömen läßt und das durch die Membran fließende Produkt gewöhnlich unter Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur kontinuierlich abzieht. Dieses Produkt ist mit den Komponenten angereichert, die bevorzugt durch die Membran permeieren, während sich in der Lösung auf der Druckseite die Substanzen aufkonzentrieren, die von der Membran überwiegend oder ganz zurückgehalten werden.

Die Abb. 3 zeigt das Fließbild einer Umgekehrten-Osmose-Anlage [3]. Das Rohwasser (Brack- oder Abwasser) wird vor der eigentlichen Anlage meistens mit Hilfe von Papierfiltern von suspendierten und kolloidalen Stoffen befreit. Das so vorbehandelte Rohwasser wird mit einem Vordruck von 3 bis 6 atü, der durch ein Regelventil konstant gehalten wird, in die Anlage eingespeist. Falls erforderlich, läßt sich der pH-Wert durch Zugabe von Säuren regulieren, um die Abscheidung von Härtebildnern zu unterdrücken. Die Säureeinspritzung wird mit Hilfe einer Glaselektrodenkombination überwacht und geregelt.

Das Wasser wird weiter über Filter geleitet, um noch mitgeführte feste Stoffe abzuscheiden. Dabei wird die Belegung der Filter durch je ein vor- und nachgeschaltetes Manometer überwacht. Das zweite Manometer dient zur Kontrolle des für die Hochdruckpumpe notwendigen Vordrucks. Der Arbeitsdruck (ca. 42 atü) wird mit zwei Ventilen, einem nach der Pumpe und dem zweiten an der Konzentratleitung geregelt. Das gereinigte Wasser fließt über eine Leitfähigkeitsmeßzelle zur laufenden Qualitätsüberwachung dem Bestimmungszweck zu. Die Kapazität einer solchen Anlage der Firma "Ajax-Rheinstahl", die mit gewickelten Zelluloseacetat-Membranen arbeitet, beträgt etwa 500 m³/Tag mit einem Gesamtreinigungseffekt von 90 - 95 %. Erst von 500 l/m²tag hat das Umgekehrte-Osmose-Verfahren wirtschaftliche Vorteile gegenüber der Entspannungsverdampfung. Sie bestehen u. a. darin, daß kein Erhitzen des Wassers nötig ist und kein energieverbrauchender Phasenwechsel wie bei den Destillationsprozessen stattfindet.

Am häufigsten wird die Umgekehrte Osmose zum Entsalzen von Brack- und Meerwasser [17, 18] angewendet. Während Brackwasser und Meerwasser mit niedrigem Salzgehalt wie in der Ostsee (< 1 %) schon mit einer einstufigen Anlage entsalzt werden kann, werden zur Aufbereitung von Meerwasser höheren Salzgehaltes mehrere hintereinandergeschaltete Stufen benötigt [3]. Kostenanalysen für mittelgroße Anlagen (etwa 5000 m³/Tag) ergaben einen geringeren Kapitalkaufwand und niedrigere Betriebskosten für die Umgekehrte Osmose als für die Mehrstufen-Entspannungsverdampfung gleicher Größe [19].

Ein weiteres technologisches Anwendungsgebiet der Umgekehrten Osmose besteht in der Behandlung spezifischer Industrieab-

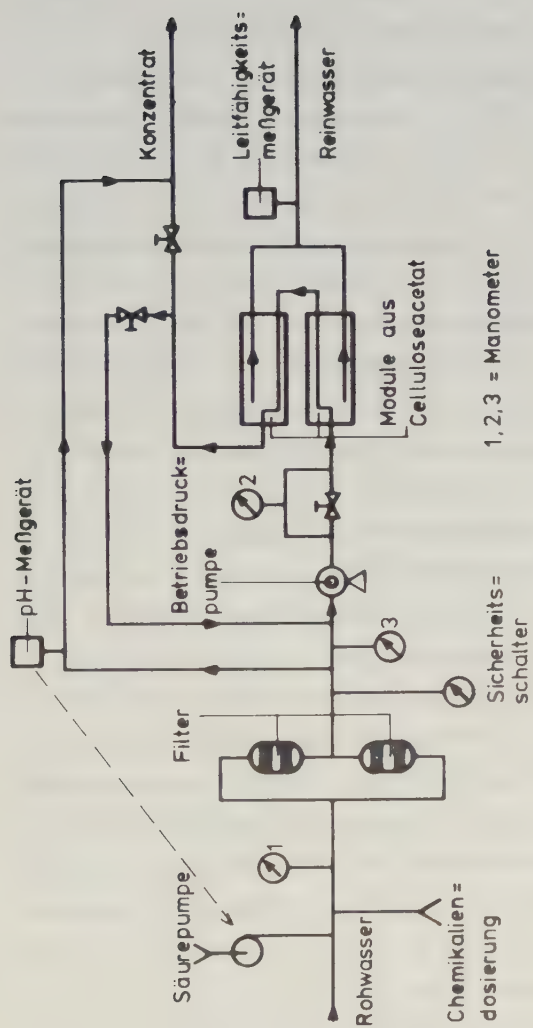


Abb. 3 Fließschema einer Umgekehrten-Osmose-Anlage [3]

wässer wie z. B. Abлаugen der Zellstoff- und Papierindustrie, Abwasser aus Kohlengruben und der petrochemischen Industrie.

Eine andere Nutzungsmöglichkeit ist die Aufkonzentrierung von Produkten aus wässrigen Lösungen. Hier ist nicht das durch die Membran gehende Produkt von Interesse, sondern die verbleibende Lösung auf der Druckseite. Als Beispiel sei die Aufkonzentrierung von Ahornsafte zu Sirup aufgeführt [26]. Da das Umgekehrte-Osmose-Verfahren unter Umgebungstemperatur arbeitet, ist es besonders geeignet zur Isolierung von hitzeempfindlichen Produkten aus der Nahrungsmittel- und pharmazeutischen Industrie und kann die mit hohen Betriebskosten behafteten konventionellen Verfahren wie Vakuumverdampfung und Ausfrierkonzentrierung zum Teil ersetzen [20 - 25].

Schließlich soll auf die Möglichkeit hingewiesen werden, mit Hilfe des Umgekehrte-Osmose-Verfahrens Lösungsmittelgemische zu trennen. Dabei wird die unterschiedliche Löslichkeit der einzelnen flüssigen Komponenten in der Membran oder die unterschiedliche Adsorption an der Membranoberfläche ausgenutzt. Trägt man den Gehalt der Schlüsselkomponente im Produkt gegen den in der Ausgangslösung auf, so erhält man x-y-Diagramme, die den McCabe-Thiele-Diagrammen bei der Rektifikation entsprechen. Solche Diagramme gibt es bereits von einigen Systemen "Alkohol/Kohlenwasserstoff" unter Verwendung von Zelluloseacetat-Membranen bei Drucken von 60 - 70 atm [27, 28]. Die Anzahl der theoretisch hintereinanderschaltenden Einheiten, die man benötigt, um einen bestimmten Reinheitsgrad der abzutrennenden Komponente zu erhalten, kann man analog dem Treppenzug-Verfahren nach McCabe-Thiele erhalten.

Die Tatsache, daß sich die Zahl der Umgekehrte-Osmose-Anlagen in den Jahren 1968 - 1969 mehr als verzehnfacht hat [3] und deren Auslegung im verstärktem Umfang abgehandelt wird [29 - 31, 39], zeigt, daß es sich hier um einen im Grundsatz interessanten Trennprozeß handelt, dessen Möglichkeiten untersuchenswert sind.

2.2 Membranmodelle und Transportmechanismen durch Membranen

Nach S c h l ö g l [32] können Membranen allgemein als Schranken, Schleusen oder Pumpen wirken.

Eine Membran kann als Schranke aufgefaßt werden, wenn sie den Durchtritt für eine bestimmte Molekülsorte verhindert oder erschwert. Begünstigt sie jedoch den Transport einer Molekülart, so wirkt sie für diese als Schleuse. Beschränkt sich die Wirkung einer Membran auf diese beiden Funktionstypen, so spricht man von einem "passiven Transport".

Insbesondere biologische Membranen können außerdem noch als Pumpen wirken, indem sie unter Verbrauch von Stoffwechselenergie bestimmte Molekülarten und Ionen gegen treibende Kräfte (wie z. B. gegen das Gefälle des chemischen Potentials) transportieren. Man spricht in diesem Fall von einem "aktiven Transport".

Im Rahmen dieser Arbeit interessiert das Phänomen des passiven Transportes durch neutrale Membranen ohne ein ionogenes Gerüst. Für die Beschreibung von Membranprozessen ergeben sich zwei

Möglichkeiten [34]. Die erste Methode führt die makroskopisch beobachtbaren Effekte auf die molekularen Transportvorgänge in der Membran zurück [18]. Diese Methode gestattet im Prinzip eine sehr detaillierte Beschreibung, scheitert aber häufig daran, daß die Strukturen der Membranen zu wenig bekannt oder zu kompliziert sind.

Die zweite Methode ist durch die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse [34, 41, 65] vorgezeichnet. Sie ist an keinerlei Voraussetzungen über die molekulare Struktur des betreffenden Systems gebunden und führt dennoch zu ziemlich weitgehenden Aussagen.

Zur Erläuterung der zweiten Methode soll das isobare System in Abb. 4 betrachtet werden, das aus einer Membran und zwei Außenphasen mit den drei Komponenten L (Lösungsmittel) und A, B (gelöste Teilchen) aufgebaut ist. Die Membran ist für die beiden Komponenten L und A permeabel, für die Komponente B dagegen impermeabel.

Es gilt zunächst der isobare Fall ($\Delta P = 0$) ohne eine Druckdifferenz. Die Volumina beider Außenphasen seien genügend groß, so daß sich die Konzentrationen c_L' , c_L'' und c_A' , c_A'' während der Versuchszeit praktisch nicht ändern. Sind beide Außenphasen gut durchmischt, so stellen sich nach kurzer Anlaufzeit die Teilchenflüsse ϕ_L und ϕ_A ein. Die beiden Flüsse sind den entsprechenden Differenzen der chemischen Potentiale

$$\Delta \mu_L = \mu_L' - \mu_L'' ;$$

$$\Delta \mu_A = \mu_A' - \mu_A''$$

gleichgerichtet.

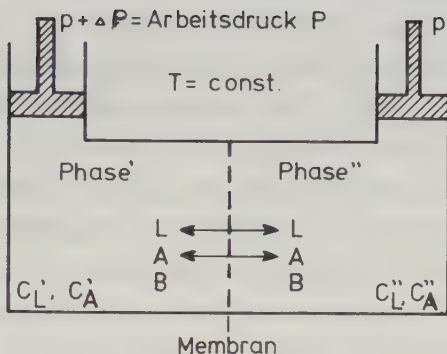


Abb. 4 Membran im Kontakt mit zwei Außenphasen
verschiedener Zusammensetzung

Es gilt für die Flüsse nach L ä u g e r [34] und S t a -
v e r m a n [44] folgende Beziehung:

$$\phi_L = L_L \Delta \mu_L + L_{LA} \Delta \mu_A \quad \text{und} \quad (11)$$

$$\phi_A = L_{AL} \Delta \mu_L + L_A \Delta \mu_A \quad (12)$$

Für die Koeffizienten L_L, L_{LA}, L_{AL}, L_A gilt:

$$L_L = 0, L_A = 0 \quad (12a)$$

$$L_{LA} = L_{AL} \quad (12b)$$

$$L_{LA}^2 = L_L \cdot L_A \quad (12c)$$

Diese Gleichungen gelten nur, solange $\Delta \mu_L$ und $\Delta \mu_A$ hinreichend
klein sind, also für Außenphasen, die sich in ihrer Zusammen-

setzung nur wenig unterscheiden.

Die von der Theorie und experimentellen Erfahrung geforderten Glieder $L_{LA}\Delta\mu_A$ und $L_{AL}\Delta\mu_L$ deuten an, daß z. B. der Fluß der Komponente A nicht nur von ihrem eigenen Aktivitätsgradienten, sondern auch von dem aller übrigen permeierenden Komponenten abhängt. Es wird beispielsweise ϕ_A im allgemeinen nicht Null, wenn die Aktivität (oder Konzentration) von A beiderseits der Membran gleich groß und eine Differenz der Aktivität des Lösungsmittels vorhanden ist. Bei geeigneten Werten von L_A und L_{AL} kann ϕ_A sogar eine dem chemischen Potentialgefälle entgegengesetzte Richtung einschlagen. In diesem Fall, des dem Aktivitätsgradienten entgegengerichteten Teilchenflusses spricht man von einem "inkongruenten Transport" [41]. Er wird thermodynamisch dadurch ermöglicht, daß gleichzeitig die zweite Komponente L "kongruent", d. h. in Richtung ihres Aktivitätsgradienten wandert. Diese Erscheinung faßt man anschaulich unter dem Begriff "Flußkoppelung" zusammen.

Ein Maß dafür, wie stark der Transport von A den von L beeinflusst und umgekehrt, ist der von Kedem und Caplan [42] eingeführte "Kopplungsparameter q":

$$q = L_{AL} / \sqrt{L_L \cdot L_A} \quad (13)$$

Bei positivem q hat der Fluß der einen Substanz das Bestreben, den Fluß der zweiten in die gleiche Richtung mitzuziehen. Bei negativem q wird der Fluß der ersten Substanz von der zweiten vermindert. Ist $q = 0$, so wandern beide Stoffe unabhängig durch die Membran. Beim nicht isobaren Fall ($\Delta P \neq 0$), also beim An-

legen eines äußeren Druckes, ergeben sich andere Beziehungen. Zur Vereinfachung sei die impermeable Substanz B weggelassen; ferner sei angenommen, daß die beiden Außenphasen stark verdünnte ideale Lösungen von A in L sind. Die Differenzen der chemischen Potentiale sind in diesem Fall durch die Gleichung (6) für $\Delta\mu_L$ und entsprechend für $\Delta\mu_A$ gegeben.

Da die Membran permeabel ist, tritt hier ein Produktfluß PR (Massenfluß) auf, der sich aus dem Lösungsmittelfluß ϕ_L und dem chemischen Fluß der gelösten Komponente ϕ_A ergibt:

$$PR = \phi_L + \phi_A \text{ [g/cm}^2 \text{ sec]} \quad (14)$$

Es hat sich hierbei ein von S t a v e r m a n [40] eingeführtes Gleichungssystem bewährt:

$$PR = L_p [\Delta P - \sigma RT \Delta c_A] \quad (15)$$

oder unter Einbeziehung der VAN'T HOFFschen Gleichung (8):

$$PR = L_p [\Delta P - \sigma \Delta \pi] = L_p \cdot \Delta \bar{P} \quad (16)$$

Für den chemischen Fluß ϕ_A gilt [40]:

$$\phi_A = \omega_A \cdot RT \Delta c_A + c_A (1 - \sigma) PR \quad (17)$$

In den Gleichungen (15) bis (17) bedeuten:

- c_A = die mittlere Konzentration der gelösten Komponente A,
- R = die allgemeine Gaskonstante,
- T = die absolute Temperatur,

- ω_A = der "Permeabilitätskoeffizient" der gelösten Komponente A,
 L_p = die "hydraulische Permeabilität",
 σ = der "Reflexionskoeffizient",
 ΔP = die hydraulische Druckdifferenz beider Außenphasen
 (= Arbeitsdruck P - Atmosphärendruck),
 $\Delta \pi$ = die osmotische Druckdifferenz beider Außenphasen und
 $\Delta \bar{P}$ = der "Filtrationsdruck", der gleich dem Klammerausdruck
 in der Gleichung (16) ist.

Die drei phänomenologischen Koeffizienten ω_A , L_p und σ beschreiben das System vollständig.

Die hydraulische Permeabilität L_p bestimmt den durch eine Differenz des äußeren Druckes bei gleichen Außenkonzentrationen verursachten Produktfluß. Die Gleichung (15) wird dann zu:

$$PR = L_p \Delta P ; (\Delta c_A = 0) \quad (18)$$

Hält man in der Gleichung (17) den Produktfluß gleich Null (konstante Volumina beider Außenphasen), so ergibt sich mit der VAN'T HOFFschen Gleichung (8):

$$\phi_A = \omega_A RT \Delta c_A = \omega_A \Delta \pi, (PR = 0) \quad (19)$$

mit ω_A als Permeabilitätskoeffizienten.

Der Reflexionskoeffizient σ wurde von S t a v e r m a n [44] zur Interpretation osmotischer Experimente eingeführt. An semipermeablen Membranen, die nur für das Lösungsmittel durchlässig

und für den gelösten Stoff A undurchlässig sind, herrscht Gleichgewicht, wenn die osmotische Druckdifferenz $\Delta\pi$ beider Außenphasen durch eine ihr entsprechende Differenz des äußeren Druckes ΔP kompensiert wird (analog Abb. 2 b). Bei einer für beide Komponenten permeablen Membran kann durch Anlegen eines äußeren Druckes ΔP der Massenfluß in die konzentriertere Lösung ebenfalls zum Verschwinden gebracht werden. Doch ist hier wegen der Durchlässigkeit der Membran auch für die gelöste Komponente der äußere Druck ΔP nicht mehr gleich der osmotischen Druckdifferenz $\Delta\pi$ beider Außenlösungen. Es gilt vielmehr:

$$\Delta P = \sigma \Delta\pi, \quad (P_R = 0) \quad (20)$$

$\Delta P_{(P_R = 0)}$ wird auch als "scheinbarer osmotischer Druck" bezeichnet. Für eine semipermeable Membran ist $\sigma = 1$. Bei nicht permselektiven Membranen findet man in der Regel σ -Werte zwischen 0 und 1, doch kann σ auch negativ werden. Die theoretische Deutung dieser osmotischen Anomalien geht auf S c h l ö g l [62] zurück. S t a v e r m a n [40] weist auf die Rolle des Reflexionskoeffizienten σ bei der Umgekehrten Osmose hin. Für unvollständig impermeable Membranen, bei denen die permeierenden Moleküle in starker Wechselwirkung mit dem Membrangerüst stehen, beobachtet man im allgemeinen einen bevorzugten Transport einer Komponente. Die Konzentration der transportierten Lösung bei einer äußeren Druckdifferenz ist durch die Quotienten ϕ_A/P_R gegeben, für den aus Gleichung (17) folgt:

$$\phi_A/P_R = c_A (1 - \sigma) ; \quad (\Delta c_A = 0) \quad (21)$$

Bei einer völlig unselektiven Membran ist:

$$\phi_A/PR = c_A ; (\sigma = 0) \quad (22)$$

Bei semipermeablen Membranen wird dagegen

$$\phi_A/PR = 0 ; (\sigma = 1) \quad (23)$$

Das Filtrat besteht aus reinem Lösungsmittel.

Die Wechselwirkung zwischen den permeierenden Teilchen und der Membran hängt von der Natur der Membran ab. Aus der Vielzahl der in der Literatur beschriebenen Membrantypen sollen hier nur die beiden für diese Arbeit wichtigen, nämlich die Poren- und Löslichkeitsmembran behandelt werden. Dabei muß vorausgeschickt werden, daß beide Typen Grenzfälle darstellen und in der reinen Form selten vorkommen. Wenn man eine Membran dem einen oder dem anderen Typ zuordnet, so bedeutet das nur, daß in dieser Membran die Eigenschaften des zugeordneten Typs deutlich überwiegen.

2.2.1 Die Porenmembran

Die Porenmembran besteht aus einem mehr oder weniger starren Gerüst, das von flüssigkeitsgefüllten Hohlräumen durchzogen ist und kommt in ihrer Struktur einem Filter im herkömmlichen Sinne am nächsten [39]. Die Poren haben einen mittleren Durchmesser von $20 - 2\,000 \text{ \AA}$. Beispiele sind Quarzmembranen, die eine schwammartige Struktur mit $20 - 200 \text{ \AA}$ weiten Poren haben.

Zur Charakterisierung der Porenmembran sind die Begriffe "Trenngrenze" und die "Schärfe der Trenngrenze" eingeführt worden [59]. Die Trenngrenze wird durch den mittleren Porenradius bestimmt. Die Schärfe der Trenngrenze einer Porenmembran dagegen ergibt sich aus der Breite der Porengrößenverteilung. Alle Komponenten, die einen größeren Durchmesser als den der größten Pore haben, werden quantitativ zurückgehalten. Alle gelösten Komponenten, deren Durchmesser größer als der der kleinsten Pore, aber kleiner als der der größten Pore ist, werden entsprechend der Porengrößenverteilung der Membran nur teilweise zurückgehalten. Komponenten mit kleinerem Durchmesser als dem der kleinsten Pore passieren die Membran quantitativ.

Die Begriffe der Trenngrenze und der Schärfe der Trenngrenze einer Membran werden in der Abb. 5 schematisch veranschaulicht. Hier ist das Rückhaltevermögen R_A einer Membran gegenüber der gelösten Komponente A mit scharfer und diffuser Trenngrenze als Funktion des Molekulargewichtes des gelösten Stoffes dargestellt.

Das Rückhaltevermögen R_A als Trennfaktor ist definiert [60]:

$$R_A = (1 - c_f/c_i) 100 \% \quad (24)$$

mit c_f und c_i als den Konzentrationen der gelösten Komponente im Filtrat (Produkt), bzw. in der Ausgangslösung.

Der zum überwiegenden Teil aus dem Lösungsmittel L bestehende Produktfluß PR durch eine Porenmembran unter der treibenden

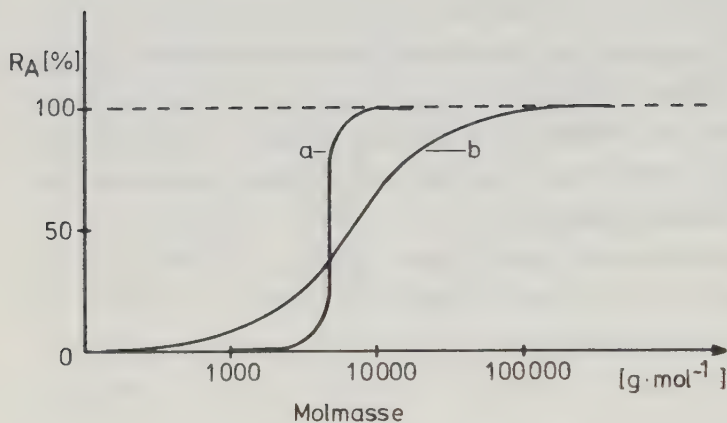


Abb. 5 Rückhaltevermögen einer Membran mit scharfer (a) und diffuser Trenngrenze (b)

Kraft eines hydrostatischen Druckes wird nach K e d e m und Mitarbeitern [61] in erster Näherung durch die Gleichung (16) angegeben:

$$PR = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (16)$$

Wird die Gültigkeit des H a g e n - P o i s e u i l l e - Gesetzes für die Strömung in der Kapillare bei Porenmembranen vorausgesetzt, so erhält man für L_p den Ausdruck:

$$L_p = \frac{w \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot \Delta x} \quad (25)$$

mit

w = Porosität der Membran

r = Porenradius

η = dynamische Zähigkeit der Porenflüssigkeit und

Δx = Dicke der Membran, bzw. Länge der Pore

Demnach ist die Transportgeschwindigkeit für Lösungsmittel und gelöster Komponente dem angewandten hydrostatischen Druck proportional. Für den Lösungsmittelfluß ϕ_L ergibt sich mit $\sigma = 1$ in erster Näherung [39]:

$$\phi_L = \frac{w r^2 c_L^m}{8 \eta \Delta x} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (26)$$

Für den Fluß der gelösten Komponente gilt analog:

$$\phi_A = \frac{w \cdot r^2 \cdot c_A^m}{8 \eta \cdot \Delta x} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (27)$$

c_L^m und c_A^m sind hierin die Konzentrationen des Lösungsmittels, bzw. der gelösten Komponente in der Membran. Der Lösungsmittelfluß und der Fluß der gelösten Komponente sind bei Porenmembranen miteinander gekoppelt.

2.2 Die Löslichkeitsmembran

Eine Löslichkeitsmembran besteht aus einer Gelschicht, in der die Komponenten, die unter der treibenden Kraft eines Gradienten des chemischen Potentials durch die Membranphase transportiert werden, gelöst sind. Die Transportgeschwindigkeit der

gelösten Komponente hängt bei gegebener treibender Kraft von der Aktivierungsenergie ab, die für die Platzwechselvorgänge der einzelnen Teilchen benötigt wird. Außerdem hängt die Transportgeschwindigkeit von der Beweglichkeit der einzelnen Polymerketten in der Membranmatrix, von der Größe des diffundierenden Teilchens und von der Konzentration des diffundierenden Stoffes in der Gelschicht, d. h. vom Grad der Quellung ab. Daher sind alle Membranen aus hydrophilen Polymeren, die bis zu einem gewissen Grade in Wasser quellen, grundsätzlich als Druckfiltrationsmembran für wässrige Lösungen geeignet.

Wenn auf beiden Seiten einer semipermeablen Löslichkeitsmembran der gleiche Außendruck ($\Delta P = 0$) wirkt, so gilt für den Fluß des sich in der Membran lösenden Lösungsmittels [34]:

$$\phi_L = D_L \cdot \frac{\Delta c_L^m}{\Delta x} \quad (28)$$

Hierin sind:

D_L = der Diffusionskoeffizient des Lösungsmittels relativ zur Membranphase,

Δc_L^m = der Konzentrationsgradient des Lösungsmittels in der Membran und

Δx = die Membrandicke, d. h. die Länge der Diffusionsstrecke.

An der Phasengrenze zwischen Lösung und Membran kann ein Verteilungsgleichgewicht angenommen werden, daß durch den Verteilungskoeffizienten

$$k_L = \frac{c_L^m}{c_L} \quad (29)$$

charakterisiert ist. c_L^m ist die Konzentration des Lösungsmittels in der Membran an der Phasengrenze, während c_L die Konzen-

tration des Lösungsmittels in der Lösung an der Phasengrenze bedeutet. Aus Gleichung (29) ergibt sich:

$$\Delta c_L^m = k_L \cdot \Delta c_L ; \quad (30)$$

mit Δc_L als Konzentrationsdifferenz des Lösungsmittels zwischen beiden Außenphasen.

Für den Lösungsmittelfluß folgt aus Gleichung (28) und (30) die Beziehung:

$$\phi_L = D_L \cdot k_L \cdot \frac{\Delta c_L}{\Delta x} \quad (31)$$

Ist auch die gelöste Komponente A in der Membran löslich, so gilt entsprechend für deren Fluß ϕ_A durch die Membran:

$$\phi_A = D_A \cdot k_A \cdot \frac{\Delta c_A}{\Delta x} \quad (32)$$

mit

D_A = der Diffusionskoeffizient der gelösten Komponente relativ zur Membranphase,

k_A = der Verteilungskoeffizient der gelösten Komponente zwischen Lösung und Membran und

Δc_A = die Konzentrationsdifferenz der gelösten Komponente zwischen beiden Außenphasen.

Man kann mit Hilfe der Beziehungen (31) und (32) einen von der Membrandicke unabhängigen Trennfaktor γ definieren [34]:

$$\gamma = \frac{\phi_L / \Delta c_L}{\phi_A / \Delta c_A} = \frac{k_L \cdot D_L}{k_A \cdot D_A} \quad (33)$$

Dieser Trennfaktor ermöglicht Aussagen über die Trenneigenschaften einer Löslichkeitsmembran aus osmotischen Experimenten unter Atmosphärendruck. Bei günstiger Wahl der Membranphase können k_L und k_A sehr verschieden sein. Der Quotient k_L/k_A kann Werte bis zu 10^4 annehmen [34].

Stratmann [39] zeigt experimentell, daß das Rückhaltevermögen bei einer Löslichkeitsmembran mit wachsendem hydrostatischen Druck ansteigt und sich einem asymtотischen Endwert nähert. Bei einer Porenmembran hingegen ist die Änderung des Rückhaltevermögens mit wachsendem Arbeitsdruck verhältnismäßig gering.

Unter vergleichbaren Bedingungen hat eine Porenmembran größere Flüsse als eine Löslichkeitsmembran, bedingt durch den relativ langsameren Diffusionsvorgang in der letzteren. Durch Porenmembranen können nur Stoffe voneinander getrennt werden, die Unterschiede in den Abmessungen ihrer Molekel oder Partikel aufweisen (z. B. Fermente und Enzyme aus wässrigen Lösungen).

Dagegen können mit einer Löslichkeitsmembran auch Stoffe mit nahezu gleichen Molekül- oder Ionenradien, d. h. mit etwa gleichen Diffusionskoeffizienten, voneinander abgetrennt werden, wenn ihre Verteilungskoeffizienten zwischen Membran und Lösung hinreichend verschieden sind.

2.2.3 Adsorptionsmodell nach Sourirajan

Ein Versuch, den Transportmechanismus durch eine Porenmembran zu klären, ist das Adsorptionsmodell von Sourirajan

[18]. Es diente ihm als Arbeitshypothese bei der Entwicklung der Zelluloseacetatmembran, die heute industrielle Reife erlangt hat [72].

Die GIBB'sche Beziehung zwischen der Oberflächenspannung Ω einer Lösung und der Adsorption Γ der gelösten Komponente an einer Oberfläche kann in folgender Form (H a r k i n s und M c L a u g h l i n [66], M c B a i n [67]) ausgedrückt werden:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d \Omega}{d \ln a} \right) \quad (34)$$

mit

R = die allgemeine Gaskonstante,

T = die absolute Temperatur und

a = die Aktivität der gelösten Komponente.

Für wässrige NaCl-Lösungen ist die Adsorption des gelösten Salzes an der Oberfläche negativ, d. h. die Ionen wandern in das Innere der Lösung, in das Medium mit der höheren Dielektrizitätskonstanten. Daraus resultiert eine Schicht aus reinem Wasser an der Grenzschicht zwischen Luft und Wasser [66 - 70].

Die Dicke δ der reinen Wasserschicht an der Grenzfläche zwischen Luft und Wasser ist nach H a r k i n s und M c L a u g h l i n [66] gegeben durch die Gleichung:

$$\delta = \frac{1\,000\,\alpha}{2\,RT} \cdot \left[\frac{d \Omega}{d (\alpha m)} \right] \quad (35)$$

Hierin ist:

α = der Aktivitätskoeffizient des Salzes in der Lösung und
 m = die Molarität der Lösung.

Aus dieser Überlegung ergibt sich das in Abb. 6 gezeigte Modell [18]. Hier ist die Luft als Grenzfläche durch eine feste, poröse Membran ersetzt, deren Oberfläche das Wasser in Form einer multimolekularen Schicht adsorbiert, welche kontinuierlich unter einem angelegten Druck in einer Umgekehrten-Osmose-Apparatur durch die Membranporen abgezogen wird. Nach diesem Modell wird ein kritischer Porendurchmesser für das maximale Rückhaltevermögen und den optimalen Produktfluß definiert (Abb. 7), der der doppelten Schichtdicke δ aus reinem Wasser entspricht. Ist der Porendurchmesser größer als 2δ , wird zwar der Produktfluß größer, aber das Rückhaltevermögen kleiner sein, weil nicht nur das reine Wasser, sondern auch ein Teil des Lösungskerns mit hindurchgeht. Ist der Porendurchmesser jedoch kleiner als 2δ , kann das Rückhaltevermögen einen Maximalwert erreichen, der Produktfluß aber reduziert werden. Sind keine Poren in der Membran, so soll nach diesem Modell kein Fluß auftreten.

2.3 Bildungsmechanismus asymmetrischer Membranen

Da der Fluß durch eine Membran umgekehrt proportional der Filmdicke ist, muß man die Membran möglichst dünn halten. Weil aber die Membran druckstabil sein soll, ist der Filmdicke nach unten eine Grenze gesetzt.

Einen entscheidenden Fortschritt brachte die Entwicklung der

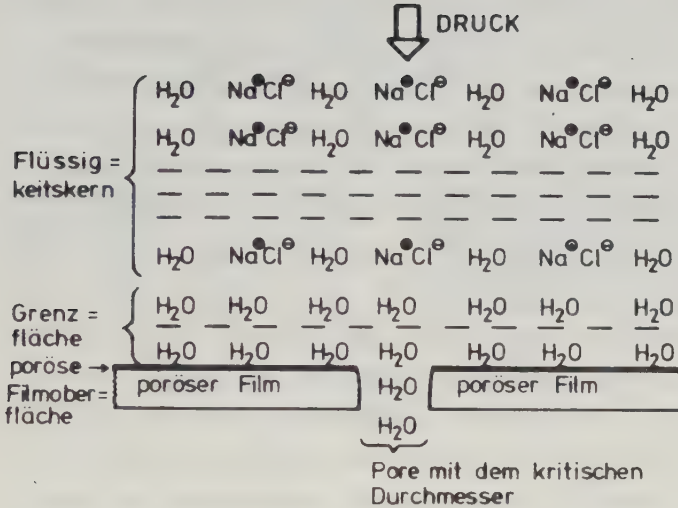


Abb. 6 Schematische Darstellung der Wasseradsorption an einer Filmoberfläche [18]

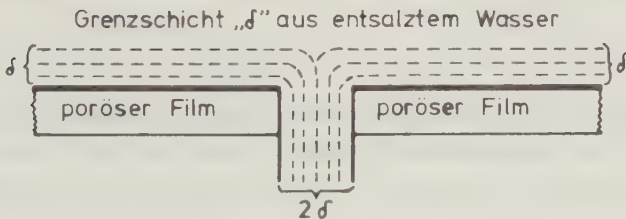


Abb. 7 Kritischer Porendurchmesser 2δ für maximales Rückhaltevermögen und optimalen Produktfluß [18]

sogenannten "asymmetrischen" Membran durch L o e b und S o u r i r a j a n [18, 74]. In der schematischen Darstellung Abb. 8 wird der Unterschied zwischen einer symmetrischen (homogenen) und asymmetrischen Membran anhand einer Porenmembran veranschaulicht. Bei einer symmetrischen Porenmembran haben die Poren durch den ganzen Membranquerschnitt etwa den gleichen Durchmesser. Die asymmetrische Membran dagegen besteht aus einer extrem dünnen Schicht, der sogenannten "aktiven" (d. h. trennenden) Membranoberfläche, und einem porösen Unterbau.

Bei der Zelluloseacetat-Membran des L o e b - S o u r i r a j a n - Typs z. B. beträgt die wirksame Schichtdicke 0,1 - 0,5 μ , während der grobporige Unterbau die Dicke von 100 - 200 μ hat. Der Porendurchmesser der Trägerschicht wächst von der Ober(Druck)- zur Unterseite kontinuierlich an. Trennvermögen und Fluß solcher asymmetrischer Membranen werden ausschließlich durch die dünne Schicht an der Membranoberfläche bestimmt. Die poröse Unterschicht dient praktisch nur als Trägersubstanz und hat keinerlei Einfluß auf die Permeabilität [75].

Die erste Beschreibung der Herstellung einer Membran mit wahrscheinlich asymmetrischer Struktur stammt von Z s i g m o n d y und B a c h m a n n [76, 77, 78]. Die Autoren beschreiben die Herstellung von Filtrationsmembranen aus Zelluestern (z. B. Nitrozellulose). Eine Lösung des Membranmaterials in einem Lösungsmittelgemisch (z. B. Aceton und Eisessig) wird auf einer Platte ausgegossen und zum Eintrocknen in feuchter Atmosphäre stehen gelassen. Nach dem vollständigen oder teilweisen Verdunsten der Lösungsmittel werden die gebildeten Membranen in

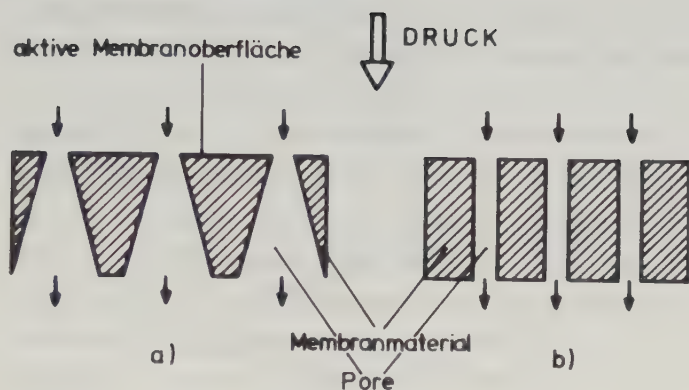


Abb. 8 Schematische Darstellung einer
a) asymmetrischen und
b) einer symmetrischen
(homogenen) Membran

Wasser gebracht und ausgewaschen. Unter Verwendung von Lösungsmittelgemischen ergibt sich eine Membran mit guten Filtrationseigenschaften ohne Verstopfungserscheinungen gegenüber Teilchen mit einer Abmessung von etwa $0,1 \mu$, während Membranen, die aus Lösungen in reinem Aceton gegossen werden, keine Trenneigenschaften besitzen. Die Bedeutung der Membran-Struktur wurde jedoch nicht erkannt bis L o e b und S o u r i r a j a n das Prinzip in den 50-er Jahren entdeckten.

Einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Bildungsmechanismus

asymmetrischer Membranen liefert S t r a t h m a n n. Anhand des in Abb. 9 dargestellten Mischungsdiagrammes sollen die von dem Autoren entwickelten Vorstellungen über die Membranbildung diskutiert werden. Das Diagramm zeigt, daß in dem ternären System "Lösungsmittel/Membranmaterial/Wasser" eine Mischungslücke besteht. Das Lösungsmittel wird zur Vereinfachung als einheitlicher Stoff betrachtet. Es soll eine Lösung der Zusammensetzung A angenommen werden. Beim Eintauchen der zu einem Film ausgezogenen Lösung in ein Wasserbad ändert sich die Zusammensetzung des Systems in Richtung der Linie $\overline{AB}$, da Wasser in den Film eindringt und Lösungsmittel diesen durch Diffusion verläßt. Wird die Zusammensetzung B erreicht, so zerfällt die bisher homogene Lösung in zwei Phasen. Die Zusammensetzung der fertigen Membran ist durch den Punkt C auf der Geraden $\overline{MW}$ gegeben. Das bedeutet, daß in der fertigen Membran keine meßbaren Lösungsmittelreste mehr vorhanden sind. Die dem Punkt C entsprechende Zusammensetzung der Membran stellt eine Mischung zweier Phasen dar, von denen die eine, deren Zusammensetzung dem Punkt D entspricht, fest und als Membrangerüst anzusehen ist. Die andere Phase ist flüssig. Ihre Zusammensetzung entspricht dem Punkt W. Die flüssige Phase füllt die Zwischenräume, bzw. die Poren innerhalb des Membrangerüstes aus. Das Verhältnis der flüssigen zur festen Phase, d. h. die Porosität der Membran, ist durch die Lage des Punktes C auf dem Abschnitt $\overline{WD}$ gegeben; sie wird maßgeblich von zwei Faktoren bestimmt:

- a) von der Zusammensetzung der Ausgangslösung,
- b) der Transportgeschwindigkeit des Wassers, bzw. des Lösungsmittels während der Fällung.

Wird der Gehalt des Membranmaterials in der Ausgangslösung

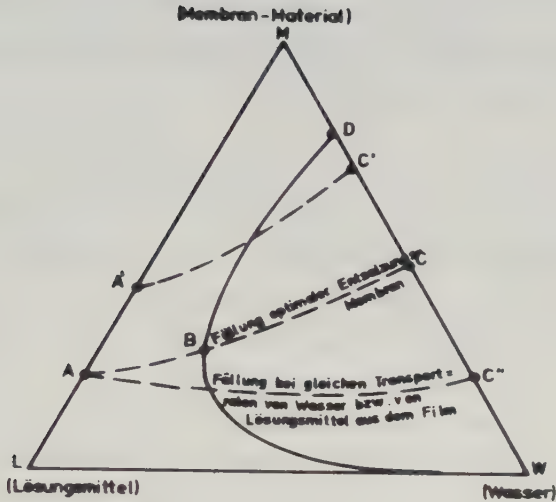


Abb. 9 Zusammensetzung der Membran während des Fällungsvorganges [75]

auf A' erhöht, so daß die Zusammensetzung der fertigen Membran dem Punkt C' entspricht, wird die Membran eine geringere Porosität und damit ein besseres Trennvermögen, aber eine geringere Permeabilität besitzen (Gleichung (16) und (25)). Da der Gehalt an Membranmaterial in der Ausgangslösung wegen der steigenden Viskosität mit zunehmender Konzentration nicht beliebig erhöht werden kann - ein Ausziehen der Lösung zu einem dünnen Film ist dann nicht mehr möglich - muß man gegebenenfalls einen zweiten Verfahrensschritt einführen. Er besteht darin, daß der Film nach dem Ausziehen vor dem

Fällen eine bestimmte Zeit (der sogenannten "Verdampfungszeit") der Atmosphäre ausgesetzt wird. Dabei verdunstet hauptsächlich ein Teil der leichterflüchtigen Komponente des Lösungsmittelgemisches, wodurch an der Oberfläche des Films eine Erhöhung der Konzentration des Membranmaterials, beispielsweise dem Punkt A' entsprechend eintritt.

Die zweite Einflußgröße auf die Porosität der Membran ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Lösungsmittels. Ist diese größer als die des Wassers, so entspricht die Zusammensetzung der fertigen Membran dem Punkt C in Abb. 9, wenn man von der Ausgangslösung A ausgeht.

Bei gleichen Transportgeschwindigkeiten von Wasser und Lösungsmittel ist der Gehalt der fertigen Membran an Membranmaterial gleich dem der Ausgangslösung (entsprechend der Zusammensetzung in Punkt C"). Mit Hilfe eines Lösungsmittelzusatzes kann die Porosität der Membran abgestimmt werden. Durch Variieren der Art und Menge dieses Zusatzes erhält man Membranen mit hohem Rückhaltevermögen und kleinerem Fluß oder aber Membranen mit geringem Rückhaltevermögen und größerem Fluß. Die Lösungsmittelzusätze beeinflussen die relativen Transportgeschwindigkeiten des Wassers und des Lösungsmittels entscheidend, indem sie die Polaritätsunterschiede zwischen Lösungsmittel und Fällungsmittel angleichen. Will man z. B. gemäß Abb. 9 eine Membran erhalten, die eine dem Punkt C entsprechende geringere Porosität und damit ein besseres Trennvermögen besitzt als eine Membran mit einer dem Punkt C" entsprechenden höheren Porosität, muß man die Aktivität des Wassers so herabsetzen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers in der Membranlösung relativ

zur Diffusionsgeschwindigkeit des Lösungsmittels aus der Membranlösung geringer wird. Für Membranen mit guten Trenneigenschaften ist nämlich die während des Fällvorganges in die Membran transportierte Wassermenge geringer als die ursprünglich vorhandene Lösungsmittelmenge. Das bedeutet, daß der Membranmaterialgehalt in der fertigen Membran höher ist als in der Ausgangslösung.

Die Mischpunkte C, C' und C'' auf der Geraden DW geben zwar die im Gleichgewicht vorliegenden Mengenverhältnisse von fester zu flüssiger Phase wieder, treffen aber keinerlei Aussage über ihre mikroskopische Verteilung. Die mikroskopische Verteilung der beiden Phasen in der Mischung und damit die Größe der Membranporen lassen sich nach S t r a t h m a n n [75, 83] aus der Kinetik des Fällvorganges durch Analogiebetrachtung zur Kristallisation aus übersättigter Lösung erklären. Der Zusammenhang zwischen "Keimbildung", "kritischer Keimgröße", "Keimwachstumsgeschwindigkeit" und "Übersättigungsgrad" bei der Fällung aus übersättigter Lösung ist von V o l l m e r [84], S t r a n s k i [85] und F r a n c k [86] eingehend diskutiert worden. In Abb. 10 ist die Keimwachstumsgeschwindigkeit dV_K/dt gegen die Keimgröße V_K für verschiedene Übersättigungsgrade aufgetragen. Der Schnittpunkt der Kurven mit der Abzisse stellt die kritische Keimgröße V_K^+ dar. Ist ein spontan gebildeter Keim größer als die kritische Keimgröße, so wächst er, ist er jedoch kleiner, so wird er wieder aufgelöst. Mit steigendem Übersättigungsgrad sinkt die kritische Keimgröße. Die Anzahl der pro Zeiteinheit spontan gebildeten Keime ist eine Funktion der Übersättigung. Bei hohen Übersättigungsgraden ist die pro Zeiteinheit gebildete Anzahl von Keimen und damit die

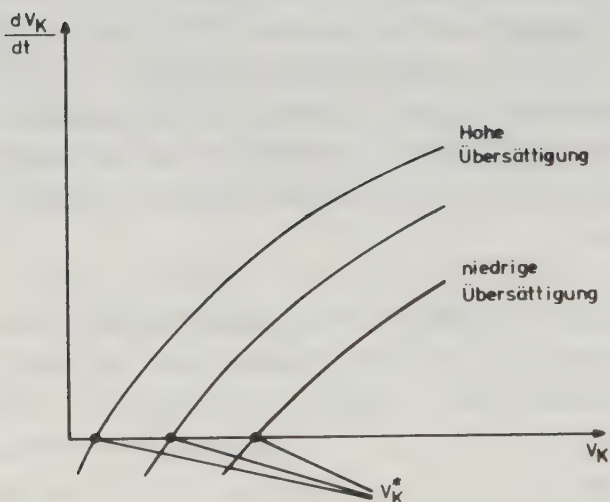


Abb. 10 Schematische Darstellung der Keimwachstumsgeschwindigkeit als Funktion der Keimgröße mit dem Übersättigungsgrad als Parameter [84]

Keimdichte pro Volumeneinheit wesentlich höher als bei geringer Übersättigung. Das hat zur Folge, daß bei Fällung aus stark übersättigten Lösungen ein viel feinerer Niederschlag entsteht als aus weniger übersättigten Lösungen.

Überträgt man diese Vorstellung einer Fällungsreaktion auf die Gelbildung von Membranen, so ergibt sich folgendes Bild:

Wird die als Film ausgezogene Lösung in ein Wasserbad getaucht, so entsteht an der Berührungsfläche zwischen Film und Wasser eine hohe Übersättigung. Infolgedessen ist die kritische Keimgröße klein. Es entsteht ein fein verteilter Niederschlag

innerhalb einer dünnen Schicht an der Oberfläche der Membran (siehe Abb. 49 und 51). Wenn diese Schicht einmal gebildet ist, kann das Wasser für die weitere Fällung des Films nur noch durch Diffusion durch die bereits gebildete Haut in die Membran gelangen. Der Transport des Wassers durch die dünne Schicht verläuft im Vergleich zur Fällungsreaktion langsam. Gleichzeitig diffundiert Lösungsmittel aus dem Film in das Wasserbad und verdünnt damit das eindringende Wasser. Das hat zur Folge, daß mit vorrückender Fällungsfront im Film die Übersättigung mehr und mehr abnimmt und der Niederschlag entsprechend gröber wird.

Neben dem Übersättigungsgrad beeinflußt auch die Temperatur des Wasserbads die Fällungsgeschwindigkeit und damit den Aufbau der Membran. Werden Membranen in einem Wasserbad bei Zimmertemperatur gefällt, so stellt man fest, daß diese eine weit- aus größere Struktur gegenüber Membranen aufweisen, die in Eiswasser gefällt wurden. Mit steigender Temperatur wächst nämlich die zur Bildung eines Keimes nötige Keimbildungsarbeit, weil die der Temperatur proportionale Molekularbewegung der Keimbildung entgegengerichtet ist. Pro Zeiteinheit entstehen daher bei der Fällung in warmem Wasser weniger Keime als bei Fällung in kaltem Wasser. Das Verhältnis von Keimbildung und Keimwachstum ist in kaltem Wasser günstiger für eine feinere Strukturierung der Membran.

Folgende Verfahrensschritte ermöglichen somit die Bildung einer asymmetrischen Membran:

- 1.) Herstellung der Ausgangslösung und Ziehen des Filmes,
- 2.) Ausdampfen einer gewissen Menge an Lösungsmittel,

- 3.) Füllen des Filmes,
- 4.) Nachbehandlung des gefällten Filmes.

2.3.1 Herstellung von asymmetrischen Zelluloseacetat-Membranen

Auf Grund der in der Literatur beschriebenen Herstellungsverfahren asymmetrischer Zelluloseacetat-Membranen wurden aus dem Zelluloseacetat der Firma "Eastman Corp., USA", mit einem Acetylgehalt zwischen 37,5 und 40,1 Gew%, was einem Veresterungsgrad zwischen 74 und 83 % entspricht, asymmetrische Membranen hergestellt [18, 39, 79 - 83, 89 - 101].

S o u r i r a j a n und Mitarbeiter haben nach vielen Versuchen in einem Zeitraum von 15 Jahren Membranen aus Zelluloseacetat mit Flüßen zwischen 360 und 3 000 [l/m² tag] und einem entsprechenden Rückhaltevermögen zwischen 99,7 und 80 % bei Drucken von etwa 100 bar und unter Verwendung einer 1%-igen NaCl-Lösung erhalten. Bei der Herstellung dieser Membranen wurden den Gießlösungen ursprünglich $ZnCl_2$ und $Mg(ClO_4)_2$ [89] zugesetzt. Später verwendete man als Lösungsmittelzusatz Formamid.

In Abb. 11 ist der Wassergehalt einer Membran als Funktion des Formamidgehaltes in der Ausgangslösung (Gießlösung) nach den Untersuchungen von B l o c k und Mitarbeitern [102] dargestellt. Die Membranen wurde alle nach dem gleichen Verfahren aus einer Lösung mit 25 Gew% Zelluloseacetat und Aceton als Lösungsmittel hergestellt. Man erkennt, daß der Wassergehalt,

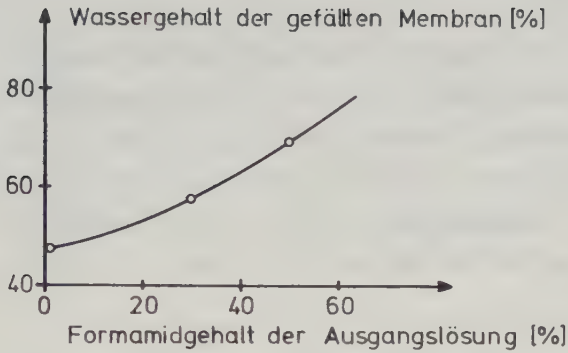


Abb. 11 Wassergehalt bzw. Porosität von Zelluloseacetatmembranen als Funktion des Formamidgehaltes der Ausgangslösung [75]

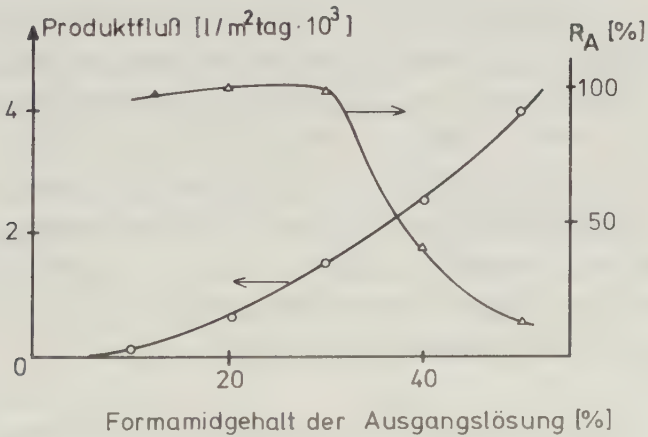


Abb. 12 Produktfluß und Salzzurückhaltevermögen von Zelluloseacetat-Membranen, die mit variiertem Formamidgehalt in der Ausgangslösung hergestellt wurden [75]

bzw. die Porosität mit dem Formamidgehalt der Ausgangslösung kontinuierlich zunimmt.

In Abb. 12 ist der Produktfluß von Membranen aus Zelluloseacetat und das Rückhaltevermögen als Funktion des Formamidanteils in der Ausgangslösung (Gießlösung) dargestellt. Man sieht, daß der Produktfluß kontinuierlich mit dem Formamidanteil ansteigt, während das Rückhaltevermögen zunächst mit dem Formamidgehalt geringfügig anwächst und schließlich bei etwa 30 - 35 Gew% stark abfällt.

In Abb. 13 ist das Rückhaltevermögen von Zelluloseacetat-Membranen nach S t r a t h m a n n [75] in Abhängigkeit von der Verdampfungszeit dargestellt. Mit zunehmender Verdampfungszeit steigt das Rückhaltevermögen ein wenig an und fällt nach etwa 1,5 min Ausdampfzeit stark ab. Das ist darauf zurückzuführen, daß während des Verdampfens des Acetons neben der Anreicherung an Zelluloseacetat auch eine solche des schwererflüchtigen Formamids eintritt. Sobald der Formamidanteil eine kritische Konzentration erreicht hat, fällt das Rückhaltevermögen stark ab. Zum gleichen Ergebnis führten auch Filtrationsversuche, die mit Membranen durchgeführt wurden, bei denen der Formamidgehalt variiert wurde. Beträgt hier der Formamidanteil etwa 35 - 40 Gew%, so nimmt das Rückhaltevermögen stark ab.

Die Herstellungsvorschrift für asymmetrische Zelluloseacetat-Membranen besagt weiterhin, daß die gefällte Membran 1 bis 2 Minuten in einem Wasserbad von 65 - 90 °C nachbehandelt werden muß. Diese Nachbehandlung ist von entscheidender Bedeutung für das Rückhaltevermögen der Zelluloseacetat-Membran, das dadurch auf Werte von mehr als 90 % gegenüber NaCl gebracht wird. Nicht

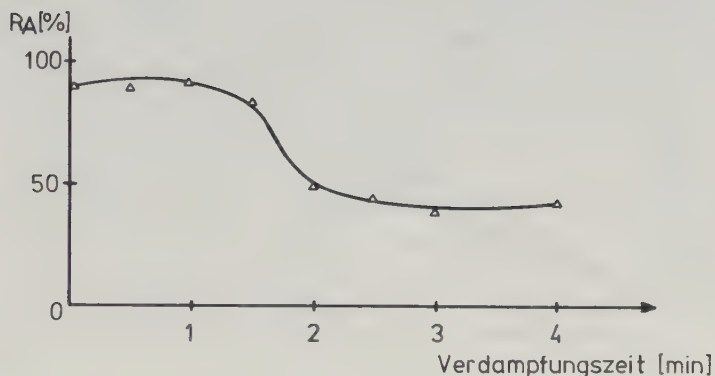


Abb. 13 Salzurückhaltevermögen von Zelluloseacetat-Membranen in Abhängigkeit von der Verdampfungszeit [75]

nachbehandelte Membranen besitzen praktisch keine Trenneigenschaften gegenüber Kochsalz und Wasser.

In Abb. 14 sind der Produktfluß und das Rückhaltevermögen in Abhängigkeit von der Nachbehandlungstemperatur bei einer konstanten Nachbehandlungszeit von 1 min dargestellt. Man sieht, daß der Produktfluß mit zunehmender Nachbehandlungstemperatur stark abnimmt, während das Salzurückhaltevermögen in gleichem Maße ansteigt und bei etwa 80 °C asymptotisch einen konstanten Wert anstrebt. Analogen Kurvenverlauf ergeben Versuche bei konstanter Nachbehandlungstemperatur und Veränderung der Nachbehandlungszeit.

Anhand von Röntgenuntersuchungen wurde nachgewiesen, daß nachbehandelte Zelluloseacetat-Membranen einen hohen kristallinen

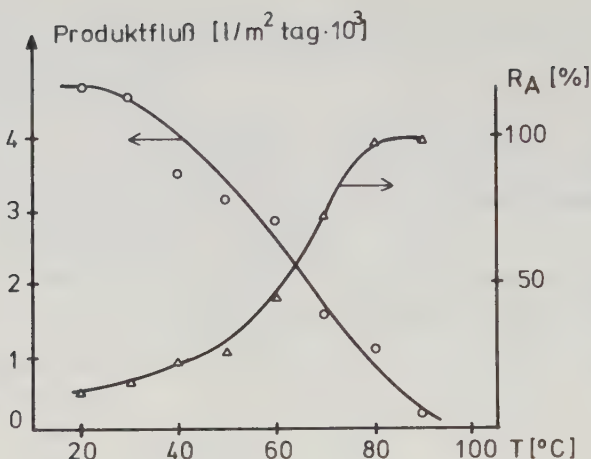


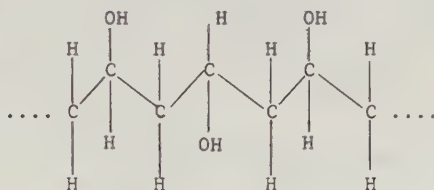
Abb. 14 Produktfluß und Rückhaltevermögen von Zelluloseacetat-Membranen in Abhängigkeit von der Nachbehandlungstemperatur bei konstanter Nachbehandlungszeit (1 min) [75]

Anteil in ihrer Struktur haben, während nicht nachbehandelte praktisch amorph sind. Durch diese Teilkristallisation wird die Beweglichkeit der einzelnen Polymerketten in der Matrix eingeschränkt. Entsprechend werden die Diffusionsgeschwindigkeiten sowohl des Wassers als auch des Salzes in der Membran vermindert.

2.4 Eigenschaften des Polyvinylalkohols (PVA)

Der monomere Vinylalkohol (Äthanol, Oxyäthylen), $\text{CH}_2 = \text{CHOH}$, ist eine desmotrope Form des Acetaldehyds $\text{CH}_3\text{-CHO}$ und in reinem Zustand unbekannt. Dagegen gelang H e r r m a n n und Mitar-

beitern [103] die Darstellung des polymeren Vinylalkohols durch Verseifung des Polyvinylacetats. Entsprechend der Reinheit des PVA wechseln die Intensitäten der Eigenschaften. Er besitzt als erstes synthetisches, wasserunlösliches Kolloid Verwandtschaft mit den Kohlehydraten, ähnelt teilweise den Eigenschaften der Stärke, der Zellulose und dem Kautschuk. Im animalischen Kreislauf wirkt er nicht als etwas Fremdes, das der Körper ablehnt, sondern das er bindegeweblich ein-kapselt und sogar in Fettgewebe verwandelt [104]. In struktu-reller Hinsicht stellt der PVA nach S t a u d i n g e r und Mitarbeitern [105, 106] ein Glykol - 1,3 der Formel



dar.

1,2-Glykole konnten von M a r v e l l [107] ausgeschlossen werden.

Von den vielseitigen physikalischen und chemischen Eigenschaften des PVA soll hier nur die Löslichkeit in verschiedenen Lösungs-mitteln aufgeführt werden. Gute Lösungsmittel sind Wasser und Dimethylsulfoxid (DMSO). Andere Stoffe, wie zum Beispiel Äthy-lenglykol, Glycerin, Formamid oder Dimethylformamid (DMF) lösen den PVA nur in der Hitze; beim Abkühlen fällt er zum größten Teil wieder aus.

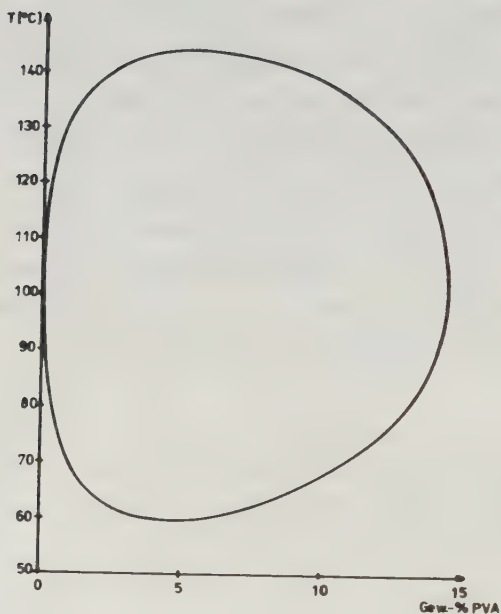


Abb. 15 Geschlossene Mischungslücke im System
PVA/H₂O (M = 140 000) [108]

2.4.1 Das System "PVA/Wasser"

Im Hinblick auf eine Herstellung asymmetrischer Membranen aus PVA ist das Verhalten dieses polymeren Materials in Wasser von größtem Interesse. In Abb. 15 sind die Untersuchungsergebnisse von U n b e h e n d im System "PVA/Wasser" dargestellt. Es existiert eine geschlossene Mischungslücke mit oberem und unterem kritischen Entmischungspunkt [108]. Die Mi-

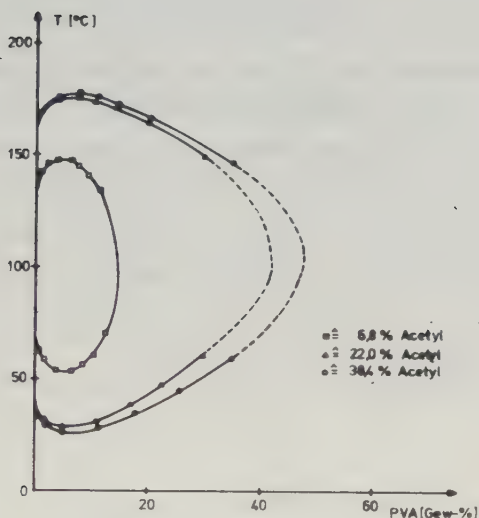


Abb. 16 Abhängigkeit der geschlossenen Mischungslücke im System PVA/H₂O vom Acetylgehalt des PVA (M = 140 000) [108]

sungslücke wächst mit steigendem Molekulargewicht des PVA.

Die Ausbildung der Mischungslücke im System "PVA/Wasser" hängt auch von dem Acetylgehalt des PVA ab. Da der PVA durch Verseifen von Polyvinylacetat (PVAc) hergestellt wird, verbleiben je nach Reaktionsbedingungen Acetylreste in dem PVA-Makromolekül. Nach U n b e h e n d [108] wird die Mischungslücke mit zunehmendem Acetylgehalt größer, wie aus der Darstellung Abb. 16

hervorgeht. Die Löslichkeit des PVA in Wasser nimmt mit steigendem Gehalt an freien Hydroxylgruppen zu.

P e t e r und Mitarbeiter [111 - 114] fanden bei der Untersuchung des Fließverhaltens und der Strömungsdoppelbrechung von wässrigen PVA-Lösungen, daß dieses Material relativ ausgedehnte und beständige Solvathüllen besitzt. Nach U n b e - h e n d [108] bildet das System "PVA/Wasser" klare Gele mit nur kleinen kristallinen Bereichen ohne Phasentrennung unterhalb der Mischungslücke. Eine stärkere Ausbildung der Kristallstruktur kann nicht erfolgen, weil die Wassermoleküle zum größten Teil die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen verschiedenen PVA-Molekülen verhindern.

3. Untersuchung der Produkt- und Ionenflüsse, sowie des Rückhaltevermögens an Membranen aus Polyvinylalkohol und dessen Derivaten in Experimenten der Osmose und der Umgekehrten Osmose

3.1 Aufbau der Versuchsanordnungen

3.1.1 Versuchsanordnung für die Osmose

Für die osmotischen Experimente wurde die in Abb. 17 schematisch dargestellte Zelle verwendet. Die Membran, die zwischen zwei grobporigen Papierfiltern und zwei Drahtnetzen mit Stützfunktion eingespannt ist, unterteilt das zylindrische Versuchsgefäß von 14 cm Durchmesser und 9 cm Länge aus VA-Stahl in zwei Kammern mit einem Volumen von jeweils 230 cm^3 . Die freie Membranoberfläche beträgt $53,3 \text{ cm}^2$.

Abb. 18 zeigt eine schematische Darstellung der gesamten Versuchsanordnung für die Osmose. In der Kammer B mit der Mikrobürette befindet sich reines Wasser, die Kammer A dagegen ist mit der Versuchslösung, entweder Zucker- oder Salzlösungen, gefüllt. Während des Versuchs wird aus einem Vorratsgefäß (1 l) frische Lösung an der Membran kontinuierlich vorbeigepumpt (Pumpgeschwindigkeit etwa 120 ml/min), um die Konzentrationsänderungen im Kreislauf A praktisch vernachlässigen zu können. Außerdem werden durch das Umpumpen Polarisationserscheinungen an der Membran soweit als möglich verhindert. Auf der Seite der konzentrierten Lösung entsteht nämlich unmittelbar an der Membranfläche ein Konzentrationsabfall durch das eindringende Wasser. An der Membranoberfläche auf der Seite der weniger konzentrierten Lösung dagegen gibt es einen Konzentrationsanstieg, wenn auch die gelösten Partikel permeieren.

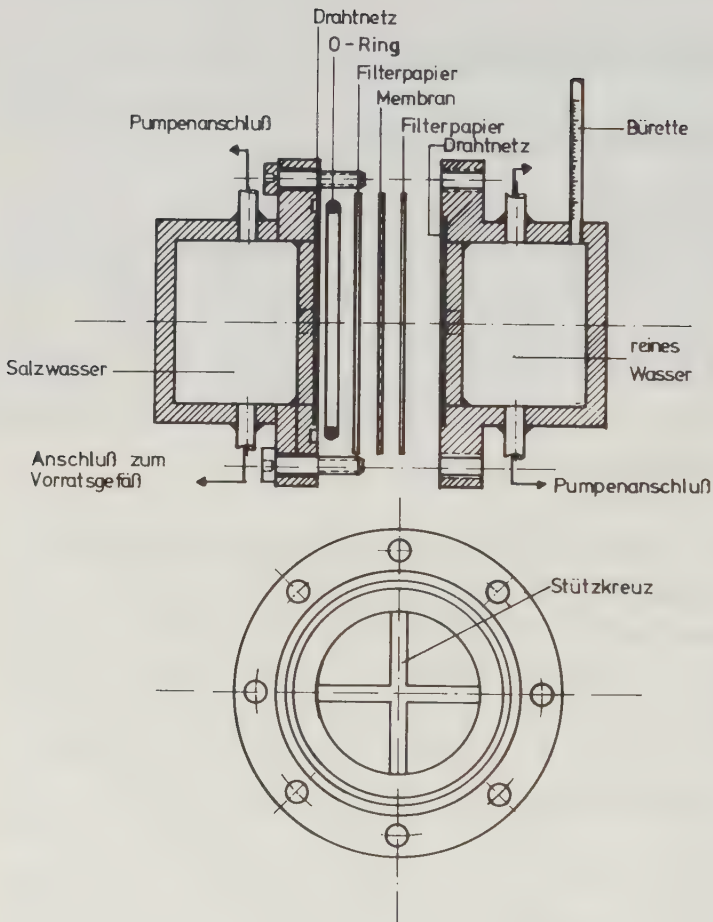


Abb. 17 Versuchszelle für osmotische Experimente

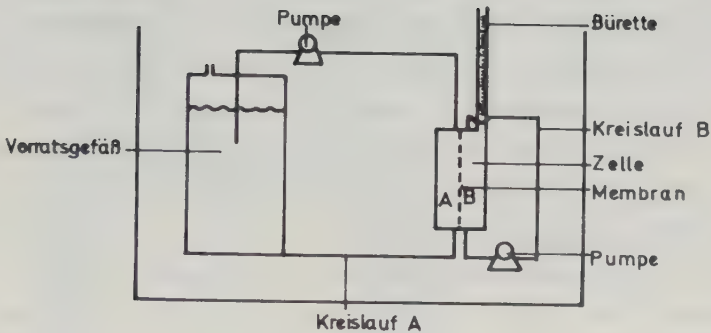


Abb. 18 Versuchsschema der Osmose

Durch die so entstehende Polarisation wird die treibende Kraft, die osmotische Druckdifferenz beider Lösungen ($\Delta\pi$), kleiner. Durch gutes Rühren kann die Konzentrationspolarisierung verringert werden. Der Wasserverlust der mit reinem Lösungsmittel gefüllten Kammer B wird mit Hilfe einer Mikrobürette mit einer Genauigkeit von 0,01 ml bestimmt. Zur Regulierung der Temperatur wird die gesamte Apparatur in das Bad eines Thermostaten getaucht.

3.1.2 Versuchsapparatur für die Umgekehrte Osmose mit Rührvorrichtung

Für die Untersuchungen unter den Bedingungen der Umgekehrten

Osmose dient die in Abb. 19 dargestellte Apparatur. Im unteren Teil eines zylindrischen Druckgefäßes der Firma "Amicon" [21] aus VA-Stahl befindet sich auf einem Absatz eine Platte aus feinporigem Sintermetall, auf der die Membran aufliegt. Ein Filterpapier schützt die Membran gegen das Einpressen in das Sintermetall. Im Raum unterhalb der Sinterplatte wird das Produkt gesammelt. Im Druckraum befindet sich mit etwa 0,5 bis 1 mm Abstand von der Membran ein Magnetrührer. Durch den Rührer soll die Konzentrationspolarisation an der Membranoberfläche vermindert werden. Wegen der Selektivität der Membran tritt bei der Umgekehrten Osmose eine Anreicherung der gelösten Komponente in der Grenzschicht an der druckseitigen Membranfläche auf. Der osmotische Druck in der Grenzschicht ist höher als im Lösungsinnenen. Entsprechend wird nach Gleichung (16) bei konstantem Arbeitsdruck der Fluß geringer. Die Konzentrationspolarisation wird als das Verhältnis der Salzkonzentration an der Membranoberfläche zu der im Lösungskern definiert [3]:

$$c_M/c_i = \beta = e^{K(F_f/F_i)} \quad (36)$$

mit

c_M = Konzentration an der Membranoberfläche

c_i = durchschnittliche Konzentration des Lösungsinnenen

β = Konzentrationspolarisierung

K = Konstante

F_f = Strömungsgeschwindigkeit des Filtrats

F_i = durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit der Versuchslösung

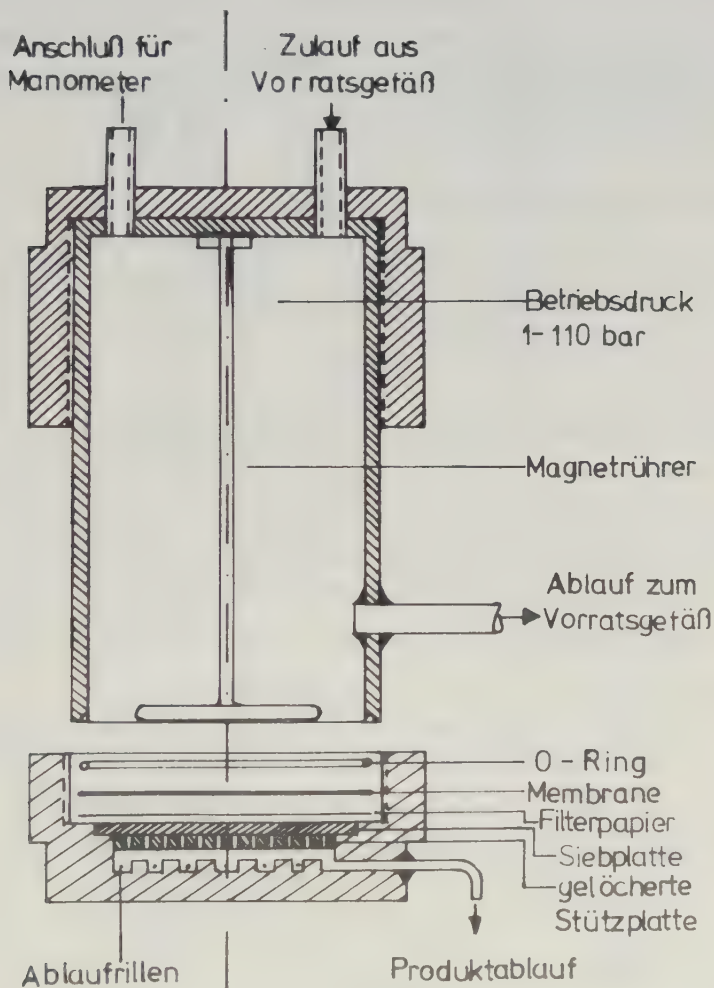


Abb. 19 Versuchsanordnung der Umgekehrten Osmose

Das Phänomen der Konzentrationspolarisation bei der Umgekehrten Osmose ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [16 - 18, 75, 116 - 121]. Es soll hierauf jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden, da diese Fragestellung mit den Transporteigenschaften durch die Membran in keinem unmittelbaren Zusammenhang steht.

Die technischen Daten der Zelle sind:

Membrandurchmesser	76 mm
Effektive Membranfläche	39,2 cm ²
Innenvolumen	400 ml
Max. Betriebsdruck	110 bar

Abb. 20 zeigt eine schematische Darstellung der gesamten Versuchsanlage. Auf ein Vorratsgefäß, das maximal 10 l Versuchslösung aufnehmen kann, wird aus einer Stickstoffbombe der gewünschte Druck gegeben. Um die Konzentration der Ausgangslösung während des Versuchs praktisch konstant zu halten, wird die Versuchslösung auf der Druckseite kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von etwa 400 ml/h umgepumpt. Die beiden im Kreislauf angebrachten Manometer dienen zur Kontrolle der Versuchslösung. Mit ihrer Hilfe können Verstopfungen (z. B. durch Auskristallisieren der gelösten Komponente oder durch Korrosionspartikel) festgestellt werden. In die Versorgungsleitung für den "Amicon"-Autoklaven ist ein Ventil eingeschaltet, um bei einem eventuellen Membrandurchbruch das Auslaufen der gesamten Versuchslösung verhindern zu können. Das Vorratsgefäß befindet sich in einem Thermostatenbad. Die osmotische Versuchszelle wird mit Hilfe von Bleischlangen, die an einem Umlaufthermostaten angeschlossen sind, und durch das kontinuierliche Umwälzen der Versuchslösung thermostatisiert. Mit Hilfe

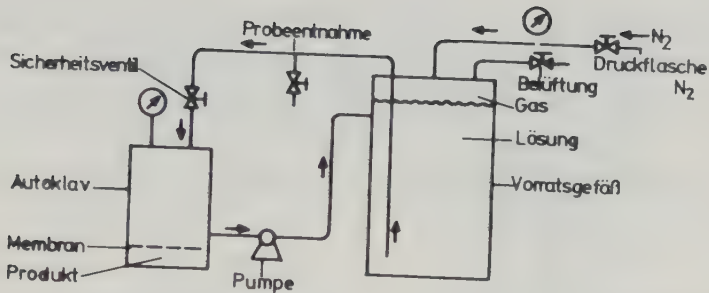


Abb. 20 Schematische Versuchsanordnung für die Umgekehrte Osmose unter Verwendung der gerührten Zelle

dieser Apparatur können Druck- und Temperaturabhängigkeit der Flüsse und des Rückhaltevermögens einer Membran bestimmt werden.

3.1.3 Versuchsapparatur für die Umgekehrte Osmose mit mehreren durchströmten Zellen

Zur Prüfung mehrerer Membranen in einem Arbeitsgang wurde eine weitere Apparatur für die Umgekehrte Osmose gebaut. In einem Zellenblock sind sechs osmotische Zellen hintereinandergeschaltet, wie in Abb. 21 dargestellt. Jede der Zellen wird in dem Zellenblock mit Hilfe einer Schraube befestigt. Die Verbindung zwischen den einzelnen Zellen besteht aus flexiblem Druckschlauch mit einer maximalen Belastbarkeit

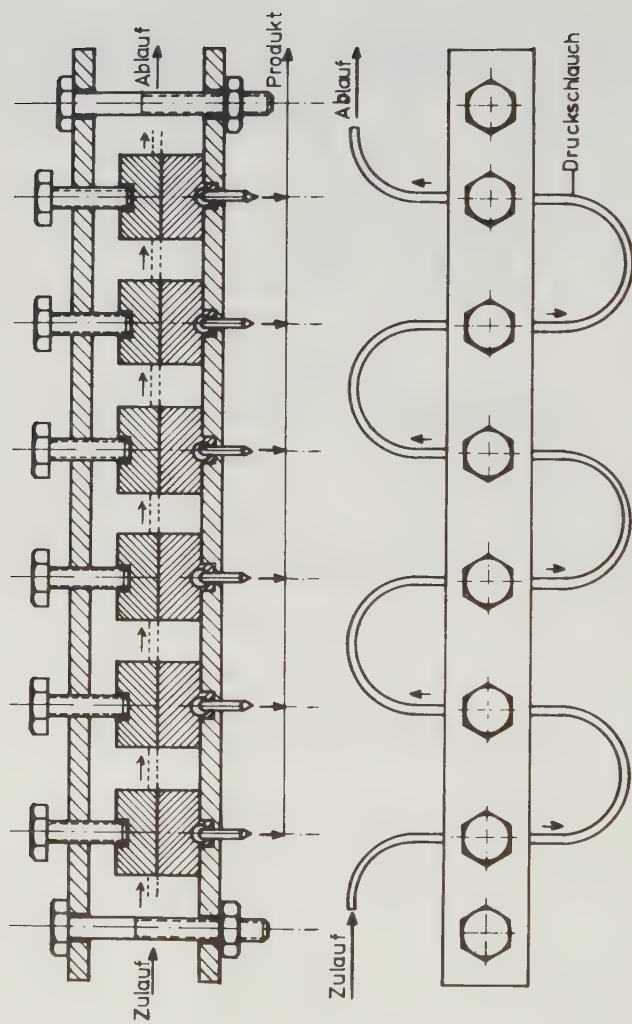


Abb. 21 Seiten- (a) und Kopfansicht (b) der Zellenanordnung

von 200 at. Die gesamte Versuchsanordnung wird in Abb. 22 gezeigt. Aus einem Vorratsgefäß mit 20 l Inhalt wird die Versuchslösung mit Hilfe einer Dosierpumpe auf den gewünschten Druck gebracht und in den Zellenblock mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit eingegeben. Die dem Zellenblock vorgeschalteten Pulsationsdämpfer haben die Aufgabe, die Druckstöße der Dosierpumpe auszugleichen. Durch Vergleich der beiden Manometer vor und hinter dem Zellenblock kann der Druckabfall über die sechs Zellen kontrolliert werden. Mit Hilfe eines nachgeschalteten Regulierventils wird der Arbeitsdruck konstant gehalten. Im Regulierventil wird die Lösung auf Atmosphärendruck entspannt und fließt in das Vorratsgefäß zurück. Auf dem Wege zum Vorratsgefäß wird die Strömungsgeschwindigkeit mit Hilfe eines Strömungsmessers kontrolliert.

Werden Membranen gleicher Herstellungsweise verwendet, so können die Produkte aus den einzelnen Zellen gesammelt und ausgewertet werden. Bei Membranen verschiedener Herstellungsweise kann man deren Eigenschaften direkt vergleichen, indem die Produktflüsse und die Rückhaltevermögen getrennt bestimmt werden.

Um die eigenen Meßergebnisse unmittelbar mit denen in der Literatur aufgeführten vergleichen zu können, wurden zum Bau der Apparatur Konstruktionspläne der "Thayer School of Engineering", Dartmouth College, Hanover, New Hampshire, USA, verwendet. Der Aufbau der einzelnen Versuchszelle ist in Abb. 23 dargestellt.

Die Membran - gestützt durch ein Filterpapier - liegt auf einer Sintermetallplatte mit einer freien Oberfläche von

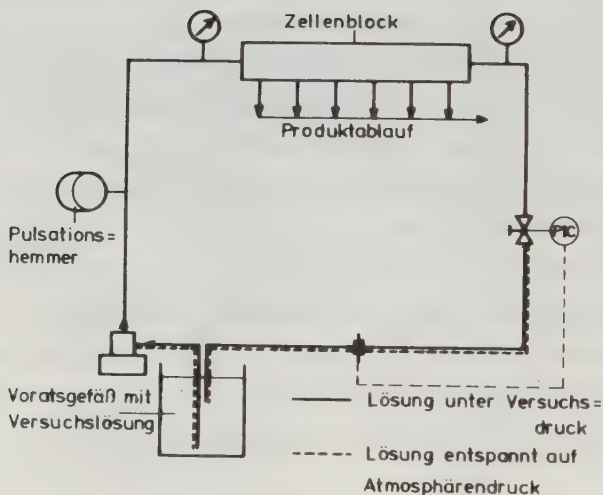


Abb. 22 Versuchsschema der Umgekehrten Osmose mit einem durchströmten Zellenblock

$9,6 \text{ cm}^2$. Die Versuchslösung strömt mit variablen Geschwindigkeiten über die Membran. Das Produkt wird jeweils in mehreren Ablaufrillen gesammelt und durch eine Kapillare abgeführt. Das Totvolumen der Zelle ist gering, wodurch die für eine Messung notwendige Zeit klein wird.

3.2 Herstellung des polymeren Membranmaterials

3.2.1 Verwendete Substanzen

Die in dieser Arbeit benutzten Reagenzien, wie z. B. die Di-

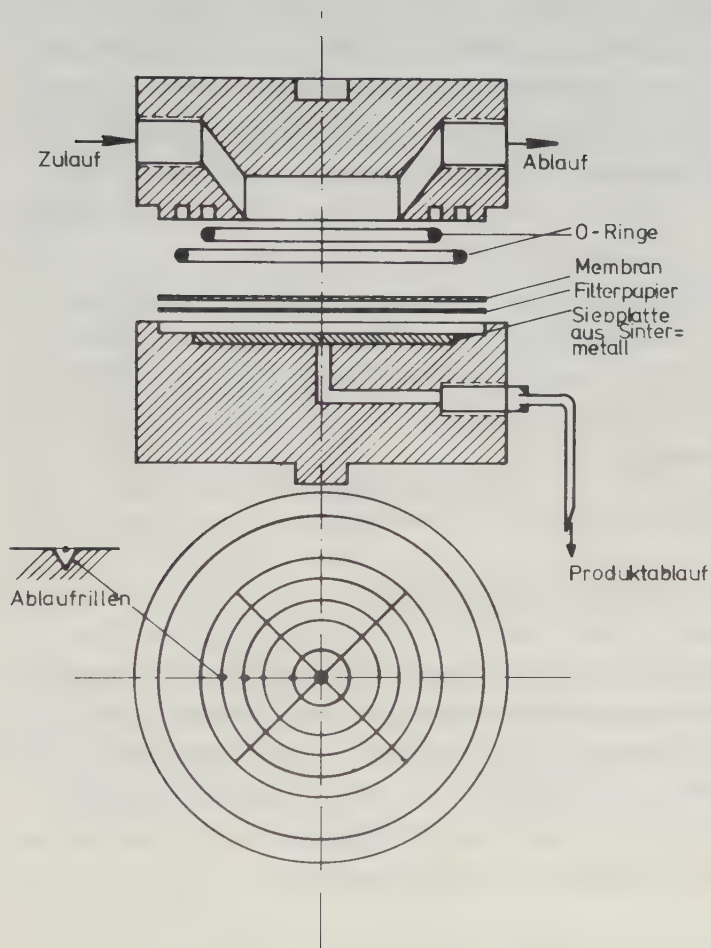


Abb. 23 Durchströmte Versuchszelle für die Umgekehrte Osmose

carbonsäuren und Lösungsmittel, wurden von den Firmen "Fluka", "Merck", "Schuchardt" und "EGA-Chemie" in den handelsüblichen Qualitäten "zur Analyse" und "zur Synthese" bezogen. Der verwendete Alkohol war wasserfrei und mit Methyläthylketon vergällt. Für einige Versuchsreihen wurde eine PVA-Folie der Firma "H. Röck, Kirchheim/Teck" mit der Handelsbezeichnung "PVA (008)" verwendet. Der für die Filmherstellung benutzte PVA wurde von der Firma "Wacker" kostenlos zur Verfügung gestellt. Er hat die Handelsbezeichnung "Polyviol M 13/20" und besitzt bei einem Hydrolysegrad von 97,5 - 99,5 ein Molgewicht von 45 000. Das entspricht einem Polymerisationsgrad von etwa 1 000. Diese verwendete PVA-Sorte wird im folgenden mit PVA (45 000) bezeichnet, wenn eine Unterscheidung zur Folie PVA (008) notwendig wird.

3.2.2 Umsetzung des PVA mit Acetaldehyd

Von den Derivaten des PVA wurden die Acetale auf ihre Eignung zur Herstellung semipermeabler Membranen untersucht. Am einfachsten zugänglich sind aus dieser Verbindungsgruppe die Acetale des Acetaldehyds und des Butyraldehyds. Die polymeren Acetale sind in organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen und Dioxan gut löslich und in Wasser quellbar.

Von K r ä n z l e i n und Mitarbeitern [122] sind die Kondensationsreaktionen von PVA mit Aldehyden eingehend untersucht worden. Acetaldehydpolyvinylacetale wurde nach der folgenden Vorschrift, die die Autoren gaben, hergestellt:

90 Gewichtsteile PVA werden unter Rühren in 600 Gewichtsteile Äthanol gegeben. Die Suspension wird mit einem Gewichtsteil Schwefelsäure angesäuert. Es werden Aldehydmengen zwischen 40 und 80 Gewichtsteilen zugesetzt, wobei der Acetaldehyd wegen seines niedrigen Siedepunktes von 21 °C beim Einwiegen und Eingeben gekühlt werden muß. Die Gesamtmischung wird dann unter Rühren auf eine Temperatur von 70 - 80 °C gebracht und eine halbe Stunde lang bei dieser Temperatur gelassen. Es tritt eine vollständige Lösung des acetalisierten PVA in dem vorgelegten Äthanol ein.

Nach dem Abkühlen wird das Acetal in Wasser ausgefällt, zur Entfernung der Säure mehrere Male mit Wasser ausgerührt und mit Hilfe eines Fleischwolfes zerkleinert. Danach wird das Produkt einen Tag lang im Vakuum getrocknet. Das so hergestellte Acetaldehydpolyvinylacetal ist farblos, hart und spröde. Das Produkt ist in Äthanol leicht löslich. Je nach Menge des zugegebenen Acetaldehyds (zwischen 40 und 80 Gewichtsteilen) beträgt der Acetalisierungsgrad 72,6 - 79,4 ($\pm$ 3) %, d.h. dieser Prozentsatz an Hydroxylgruppen ist durch Acetalisierung blockiert.

Versuche, die Hydroxylgruppen im PVA durch Verestern mit Ameisensäure und Essigsäure zu blockieren, führten zu keinen Materialien, die für die Herstellung von Membranen geeignet waren.

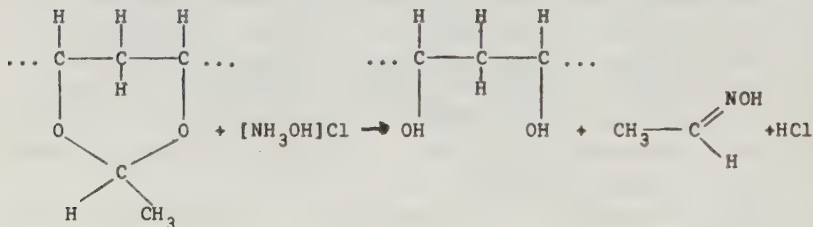
3.2.3 Analysenmethoden des Membranmaterials

Zur Bestimmung des Acetalisierungsgrades des PVA wurde folgende, für polymere Acetale modifizierte Analysenmethode angewandt [125]:

In 100 ml einer 1 N Hydroxylammoniumchlorid-Lösung werden 1 - 2 g des Polyvinylacetals gegeben. Der pH-Wert der Lösung soll 3,1 betragen. Die Suspension wird gerührt und unter

Rückfluß solange zum Sieden gebracht, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die Reaktionszeit beträgt - abhängig von der Art des eingesetzten polymeren Vinylacetals - zwischen 1 und 20 Stunden.

Nach dem Abkühlen der Lösung wird diese mit 4 Tropfen einer 1%igen Lösung aus Bromphenolblau versetzt. Anschließend wird die bei der Reaktion, dem Gehalt an Aldehyd entsprechend frei gewordene Menge an HCl mit 0,5 N NaOH bis zum Umschlag von gelb auf blau titriert. Aus der erhaltenen HCl-Menge kann anhand der Reaktionsgleichung



die Aldehydmenge und damit der Acetalisierungsgrad bestimmt werden.

Das käuflich erworbene PVB hat nach Angaben des Herstellers einen Acetalisierungsgrad von 81 - 84 %. Eigene Analysen ergaben einen Wert von 82,2 (± 3) %.

3.3 Herstellung der Membranen aus PVA und dessen Derivaten

3.3.1 Herstellung von homogenen (symmetrischen) Membranen

Homogene Membranen aus wasserunlöslichem Ausgangsmaterial (polymere Vinylacetale oder Vinylester) wurden folgender-

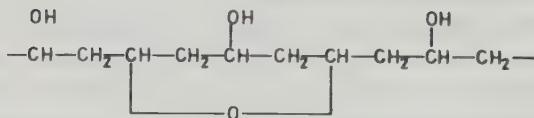
maßen hergestellt:

Die alkoholische oder acetonische Lösung des Membranmaterials wird in eine runde Form aus VA-Stahl mit polierter und leicht eingefetteter Oberfläche gegossen. Anschließend läßt man das Lösungsmittel über Nacht an der Luft bei Zimmertemperatur verdunsten. Der fertige homogene Film wird danach abgezogen und in destilliertem Wasser gewässert. Läßt sich der Film schwer ablösen, wird er in der Form gewässert und nach dem Quellen abgezogen.

Es wurden homogene Filme aus 7%igen wässrigen PVA-Lösungen hergestellt. Um diese Filme wasserunlöslich zu machen, müssen sie noch nachbehandelt werden. Eine einfache Möglichkeit, Filme herzustellen, die in Wasser quellen, sich aber in diesem nicht wieder lösen, besteht in der Nachbehandlung durch Tempern. Daher werden die fertigen PVA-Filme, die durch Verdunsten des Wassers der Gießlösung bei Zimmertemperatur entstanden sind, in einem Trockenschrank Temperaturen von 60 - 150 °C für eine bestimmte Zeit ausgesetzt. Nach I o n e s [126] wird während des Tempervorganges der PVA inter- bzw. intramolekular unter Wasseraustritt veräthert (Abb. 24). Dadurch wird der Film wasserunlöslich. Das Quellvermögen des Filmes hängt bei diesem Verfahren davon ab, wie lange und bei welcher Temperatur der Film nachbehandelt wurde.

Ein weiteres Verfahren, einen homogenen PVA-Film wasserunlöslich zu machen, besteht in der Veresterung des in Wasser gelösten PVA mit Dicarbonsäuren während des Eindampfprozesses. Art und Menge der verwendeten Dicarbonsäure sind bei sonst gleichen Bedingungen für die Quellfähigkeit des teilweise

a.) intramolekulare Verätherung



b.) intermolekulare Verätherung

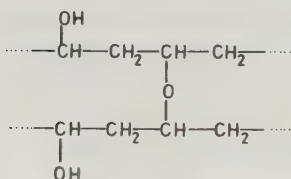


Abb. 24 Verätherung des PVA durch Erhitzen unter Wasseraustritt [126]

veresterten PVA ausschlaggebend.

Bei den durchgeführten Versuchsreihen wurde jeweils in 71,5 g einer 7%igen wässrigen PVA-Lösung (das entspricht einer PVA-Menge von 5 g) verschiedene Dicarbonsäuren zugegeben. Die Dicarbonsäuren werden durch Schütteln und leichtes Erwärmen aufgelöst. Als Katalysator dient 1 ml verdünnte Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Schwefelsäure auf 4 Teile Wasser). Die klare Lösung wird anschließend blasenfrei vergossen und zum Verdunsten des Wassers über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Die durch die o. a. Methoden wasserunlöslich gemachten Filme, sowie die käuflich erworbenen Membranen des Typs PVA (008)

wurden vor Beginn der Versuche etwa 1 Woche in destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur gewässert, wobei das Wasser mehrfach erneuert wurde. Dadurch sollten anhaftende Weichmacher bzw. Reagenzien entfernt werden.

3.3.2 Herstellung von asymmetrischen Membranen

Bei der Herstellung von asymmetrischen Membranen aus den polymeren Materialien wurde folgendermaßen vorgegangen:

Das Lösungsmittelgemisch wird auf eine rechteckige, polierte Platte aus VA-Stahl oder Glas möglichst blasenfrei gegossen und mit einem Glasstab gleichmäßig zu einem Film ausgezogen. Die Begrenzungen der Platte an der Längsseite (z. B. Klebeband) bestimmt die Dicke der späteren Membran. Nach einer eventuellen Verdampfungszeit wird die Platte mit dem Film in eine flache Schale mit Eiswasser schnell und gleichmäßig eingetaucht. Den Fällvorgang kann man daran erkennen, daß sich der vorher klare Film mehr oder weniger schnell weiß färbt. Die Platte mit der ausgefällten Membran wird eine halbe Stunde in dem Eiswasser gewässert. Danach wird der Film abgezogen und mit der glatten Oberseite nach unten in ein zweites Wasserbad mit Raumtemperatur zum weiteren Auswässern gegeben.

Die wirksame Schicht besteht aus der glatten Oberfläche, die man mit den Fingerspitzen von der rauheren Unterseite unterscheiden kann. Darüberhinaus ist zur weiteren Identifizierung beider Flächen die unterschiedliche Benetzbarkeit geeignet. Von der mattglänzenden Oberfläche läuft das anhaftende Wasser schneller ab als von der stumpfen Unterseite. Die gewässerten Membranen müssen mit Glasstücken beschwert werden, damit sie ständig unter Wasser bleiben. Werden die Filme für kurze Zeit (1 - 2 min) der Luft ausgesetzt, so erhalten sie bleibende weiße Flecken, die eine irreversible Strukturänderung andeuten. Falls die Membranen nachbehandelt werden sollen, werden sie einem Wasserbad bestimmter Temperatur für

eine bestimmte Zeit lang ausgesetzt. Während der Nachbehandlung mit heißem Wasser werden die ursprünglich festen Filme aus polymeren Vinylacetalen weich und schrumpfen irreversibel zusammen. Ist die Temperaturbehandlung beendet, werden die Membranen sofort wieder in Wasser mit Raumtemperatur gebracht, wobei sie ihre ursprüngliche Festigkeit wieder erhalten.

Die gefällten Filme werden mittels einer Schablone zu runden Membranen verarbeitet, deren Maße den Versuchsapparaturen angepaßt sind. Untersucht man die Filme nicht gleich, so werden sie unter Wasser aufgehoben, das sich auf der späteren Versuchstemperatur befindet und öfters ausgewechselt werden soll.

3.4 Versuchsdurchführung

3.4.1 Versuchsdurchführung der Osmose

Der gewässerte, homogene PVA-Film wurde zwischen zwei angefeuchtete Filterpapiere in die weiter oben beschriebene osmotische Zelle mit Hilfe der Imbusschrauben fest und möglichst schnell eingespannt, um Austrocknen und Zusammenschrumpfen der Membran zu vermeiden. Danach wurde in die Kammer B (siehe Abb. 18) destilliertes Wasser eingegeben und die Bürette aufgefüllt. Da die Membran und die Filterpapiere die während des Einspannens verlorene Wassermenge bis zu ihrer Sättigung wieder aufnahmen, sank der Wasserstand in der Bürette etwas ab. In dieser Zeit wurde die osmotische Zelle vorsichtig bewegt, um eingeschlossene Luftblasen zu entfernen. Hatte nach etwa 1/2 Stunde die Wassersäule in der Bürette einen konstanten Wert nicht erreicht, so wurde die Membran verworfen, da im Film oder in der Apparatur undichte Stellen waren. War die Apparatur dicht, so wurde diese in ein thermostatisiertes

Wasserbad gestellt. Nach Temperatúrausgleich wurde die Kammer A und das Vorratsgefäß der osmotischen Versuchszelle mit vortemperierter Versuchslösung gefüllt.

Danach wurden die Pumpen angeschaltet und nach einer Anlaufzeit von ca. 1/2 Stunde mit der Messung begonnen und der Wasserstand in der Bürette in regelmäßigen Zeitabständen mit einer Genauigkeit von 0,01 ml abgelesen.

Nach sieben Stunden wurde im allgemeinen ein Versuch abgebrochen. Die der Kammer B sofort nach Beendigung des Versuchs entnommenen Proben wurden auf ihren Gehalt an gelösten Stoffen untersucht. Bei allen Versuchen konnte wegen der relativ hohen osmotischen Drucke der Versuchslösungen die Änderung der hydrostatischen Druckdifferenz durch das Abnehmen der Flüssigkeitssäule in der Bürette vernachlässigt werden.

3.4.2 Versuchsdurchführung der Umgekehrten Osmose

Bei den Untersuchungen der Umgekehrten Osmose mußte die Membran vor jedem Versuch druckstabilisiert werden. Aus diesem Grunde wurde die Membran - gestützt durch ein grobporiges Filter - in die mit Versuchslösung gefüllte Apparatur eingepaßt und langsam innerhalb von zwei Stunden auf einen Druck gebracht, der etwa 10 % über dem späteren angewandten maximalen Versuchsdruck lag. Diesen Druck ließ man etwa 1 - 2 Stunden auf die Membran einwirken. Danach wurde auf den Versuchsdruck entspannt und mit der Messung begonnen. Bei jeder Druckänderung muß das Totvolumen unterhalb der Membran berücksichtigt wer-

den. Bei dem Autoklaven der Firma "Amicon" betrug dieses Totvolumen etwa 3 ml; bei den selbst gebauten Zellen jeweils etwa 1 ml. Nachdem diese Flüssigkeitsmenge nach einem neu eingestellten Druck abgelaufen war, konnte mit dem Auffangen des Filtrats begonnen werden. Vor jeder Versuchsreihe wurde die Konzentration der Ausgangslösung durch eine Probeentnahme überprüft. Bei der Versuchsanordnung nach Abb. 20 mußte das Totvolumen der Probeentnahmeleitung (etwa 15 ml) berücksichtigt werden, während bei der Versuchsanordnung nach Abb. 22 die Probe direkt aus dem unter Atmosphärendruck stehenden Vorratsgefäß entnommen wurde.

Verstopften sich die Leitungen der Versuchsanordnung mit der "Amicon"-Zelle mit auskristallisierten Salzen oder Korrosionspartikeln, so wurden sie mit einem dünnen Draht gereinigt. Ein Verstopfen wurde durch die Abnahme des Druckes am Manometer über dem Autoklaven beim Einschalten der Pumpe angezeigt. In diesem Fall wurde mehr Lösung aus dem Druckgefäß gepumpt als nachgeliefert werden konnte. Von Zeit zu Zeit wurden die Apparaturen zur Reinigung mit verdünnter Salzsäure durchgespült.

Bei dem durchströmten Zellenblock wurde die Strömungsgeschwindigkeit der Versuchslösung durch die Hublänge der Pumpe eingestellt und am Strömungsmesser kontrolliert. Der Versuchsdruck wurde durch das Regulierventil per Hand eingestellt. Es war erforderlich, die Pumpen an den dafür vorgesehenen Anschlüssen mit Wasser durchzuspülen, um das Festsetzen ausfallender Komponenten und Korrosionspartikel, bzw. ein Heißlaufen zu verhindern.

3.4.3 Methoden zur Analyse der Ausgangslösung und des Filtrats

Der Gehalt der Lösungen an Kochsalz wurde durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. In den Fällen, in denen neben Chloridionen auch noch Sulfat- und Bicarbonationen vorlagen und die Konzentration der letzteren gering war, wurde auch dann der Gehalt an Kochsalz durch die Leitfähigkeit bestimmt. Der Beitrag, den die Sulfat- und Bicarbonationen zur Leitfähigkeit lieferten, konnte in 1. Näherung vernachlässigt werden. Der Gehalt an Bicarbonat- und Sulfationen in der Lösung wurde titrimetrisch, bzw. gravimetrisch nach L u x [127] bestimmt. Liegen in der Versuchslösung nur Sulfationen neben Chloridionen vor, so kann deren Gehalt nach einer neueren Vorschrift der Firma "Merck" titrimetrisch in folgender Weise bestimmt werden:

Es werden 10 ml Probelösung mit einem Sulfatgehalt zwischen 0,12 mg und 12 mg in einen Erlmeyerkolben pipettiert und 40 ml Isopropanol oder Äthanol, sowie ein Tropfen einer 0,2%igen wässrigen Thorinlösung (Firma "Merck") hinzugefügt. Nach dem Einstellen des pH-Wertes mit Perchlorsäure auf 2,5 bis 4,0 wird mit 0,005 M Bariumperchloratlösung bis zum bleibenden Umschlag von gelborange nach rot titriert. Durch Zufügen geringer Mengen Methylenblaulösung kann der Farbumschlag von grün nach rosa verbessert werden. 1 ml 0,005 M Bariumperchloratlösung entspricht $0,48 \text{ mg SO}_4^{2-}$.

Diese titrimetrische Methode zur Sulfatbestimmung ist so genau wie die gravimetrische, jedoch leichter und schneller durchzuführen.

Die Konzentration an Calcium- und Natriumionen wurde mit Hilfe eines Atomabsorptionsspektrometers der Firma "Perkin Elmer" bestimmt.

Der Zucker wurde gravimetrisch durch Eindampfen des Wassers bei 100 - 120 °C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Auf geringe Spuren von Zucker wurde mit Hilfe Fehlingscher Lösung geprüft, nachdem er durch Kochen mit verdünnter Salzsäure invertiert worden war.

3.4.4 Auswertung der Meßergebnisse

Zur Ermittlung des Trennvermögens der Membranen bei osmotischen Experimenten, wurde die Gleichung (33) herangezogen. Für das Trennvermögen der Membran gegenüber Wasser und Chloridionen gilt

$$\gamma_1 = \frac{\phi_{H_2O} / \Delta c_{H_2O}}{\phi_{Cl^-} / \Delta c_{Cl^-}} \quad (33a)$$

Entsprechend wird für das Trennvermögen gegenüber Wasser und Sulfationen der Ausdruck

$$\gamma_2 = \frac{\phi_{H_2O} / \Delta c_{H_2O}}{\phi_{SO_4^{2-}} / \Delta c_{SO_4^{2-}}} \quad (33b)$$

erhalten. Δc_{Cl^-} , bzw. $\Delta c_{SO_4^{2-}}$ bedeuten die Konzentrationsdifferenzen der Chlorid- bzw. der Sulfationen zwischen beiden Außenphasen A und B (siehe Abb. 18) vor Beginn des Versuches. Unter den Bedingungen der Osmose sind die Flüsse für das Wasser ϕ_L und den gelösten Stoff ϕ_A gegenläufig. Bei der Umkehrten Osmose dagegen sind die Flüsse gleichgerichtet. Bei sonst konstanten Versuchsbedingungen kann man jedoch eine Aussage über die Selektivität einer Membran unter den Bedin-

gungen der Umgekehrten Osmose aus den Ergebnissen der Vorwärtsosmose gewinnen. Vergleicht man die Trennfaktoren bei gleichen osmotischen Druckdifferenzen und Temperaturen der Außenphasen für verschiedene Ionen, so gibt der Quotient γ_3 das relative Rückhaltevermögen der Membran gegenüber den beiden Ionensorten an:

$$\gamma_1/\gamma_2 = \frac{\phi_{SO_4^{2-}} / \Delta c_{SO_4^{2-}}}{\phi_{Cl^-} / \Delta c_{Cl^-}} = \gamma_3 \quad (33c)$$

Das Rückhaltevermögen R_A der Membran gegenüber der gelösten Komponente wird bei der Umgekehrten Osmose durch Gleichung (24) beschrieben:

$$R_A = (1 - c_f/c_i) 100 \% \quad (24)$$

Der Produktfluß PR [g/cm² sec] wird durch Auswiegen des über eine bestimmte Zeit gesammelten Filtrats bestimmt. Der Produktfluß wird häufig auch näherungsweise in [ml/cm² sec] oder in [l/m² tag] bei Zimmertemperatur angegeben. Da der Produktfluß PR und die Konzentrationen in Gew% der gelösten Komponenten im Filtrat und in der Ausgangslösung, c_f und c_i bekannt sind, kann der chemische Fluß nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\phi_A = \frac{PR \cdot c_f}{100} \quad [g/cm^2 \text{ sec}] \quad (37)$$

Bedeutet c_f die Konzentration der Anionen in Gew% so wird ϕ_A der Fluß der Anionen.

3.5 Experimentelle Ergebnisse

3.5.1 Eigenschaften homogener Membranen aus PVA und dessen Derivaten unter den Bedingungen der Osmose in Zucker- und Salzlösungen

Zunächst wurden Experimente mit Membranen aus dem im Handel befindlichen Membranmaterial PVA (008) ausgeführt. Diese Folien hatten nach 2-3-wöchigem Quellen in destilliertem Wasser 1,7 Gewichtsteile Wasser auf 1 Teil Trockensubstanz aufgenommen. Das entspricht etwa 4 Mol Wasser je Mol OH-Gruppen des Polymeren [115]. Die Dicke der Membran beträgt im gequollenen Zustand 0,25 mm.

Die Transporteigenschaften dieser Filme wurden in der ersten Versuchsreihe mit Hilfe von Zuckerlösungen der Molenbrüche 0,005; 0,0075 und 0,01, einem osmotischen Druck von 7; 10,7 und 14,2 atm bei 25 °C entsprechend, untersucht. Die durch die Membran hindurchtretende kumulative Wassermenge ist in Abb. 24 als Funktion der Zeit wiedergegeben. Der Wasserfluß beträgt den o. a. Konzentrationen entsprechend $0,23 \cdot 10^{-5}$; $0,34 \cdot 10^{-5}$ und $0,46 \cdot 10^{-5}$ [g/cm² sec] bzw. [cm/sec], wenn 1 g näherungsweise gleich 1 cm³ gesetzt wird.

Der geradlinige Verlauf der Meßergebnisse zeigt, daß einerseits die Konzentrationsänderung der Lösung vernachlässigbar war und andererseits keine Wanderung des Zuckers durch die Membran erfolgte. Nach 7 Stunden konnte auf der anderen Seite der Membran (Kammer B) kein Zucker nachgewiesen werden. Demnach darf der chemische Fluß in diesem Fall als vernachlässigbar klein angesehen werden.

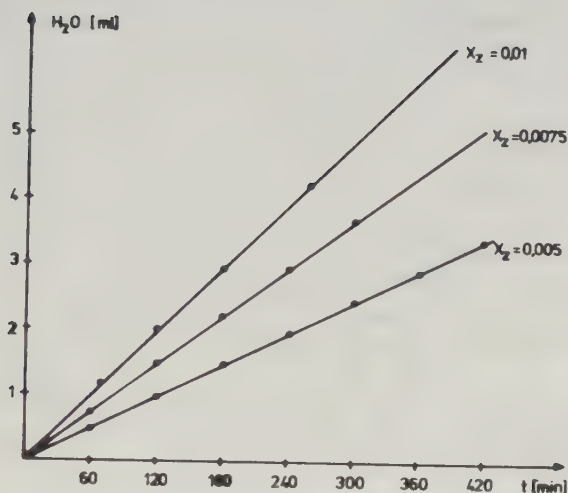


Abb. 24 Kumulierte Wassermenge durch eine Membran aus PVA (008) für Zuckerlösungen mit verschiedenen Konzentrationen ($T = 25^\circ C$)

Um die Aktivierungsenergie des Wassertransportes durch die Membran zu bestimmen, wurde der Wasserfluß bei einem osmotischen Druck von etwa 7 atm (Molenbruch der Zuckerlösung 0,005) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Auftragung des Logarithmus des Wasserflusses gegen die reziproke absolute Temperatur ergibt eine Gerade, wie Abb. 25 zeigt. Aus der Temperaturabhängigkeit des Wasserflusses wird für den Transportprozess des Wassers durch die PVA-Membran mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung eine Aktivierungsenergie von $5,9 \pm 0,2$ Kcal/mol erhalten.

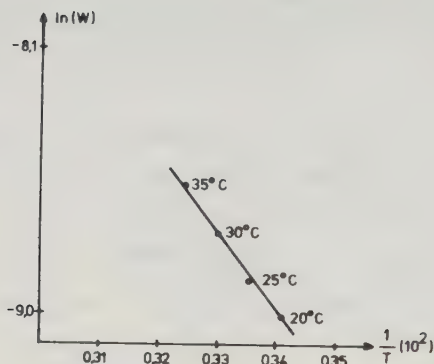


Abb. 25 Abhängigkeit des Wasserflusses durch Membranen aus PVA (008) von der Temperatur ($x_2 = 0,005$)

Eine weitere Versuchsserie diente der Untersuchung der Transporteigenschaften von PVA-Membranen bei Anwesenheit von Salzlösungen. In Abb. 26 sind die durch die Membran PVA (008) hindurchtretenden kumulativen Wassermengen bei 25 °C als Funktion der Zeit für Zucker- Na_2SO_4 - und NaCl -Lösungen gegenübergestellt. Der osmotische Druck für die Zuckerlösung betrug etwa 14,2 atm (Molenbruch 0,01), der für die NaCl - und Na_2SO_4 -Lösung etwa 12 atm. Der Wasserfluß ist bei den Salzlösungen geringer als bei der Zuckerlösung. Weiterhin nimmt die kumulative Wassermenge, die die Membran passierte, bei den Salzlösungen im Gegensatz zu der Zuckerlösung nicht linear mit der Zeit zu. Die kleineren Werte des Wasserflusses in Salzlösungen sind dadurch zu erklären, daß auch Ionen dem Wassertrans-

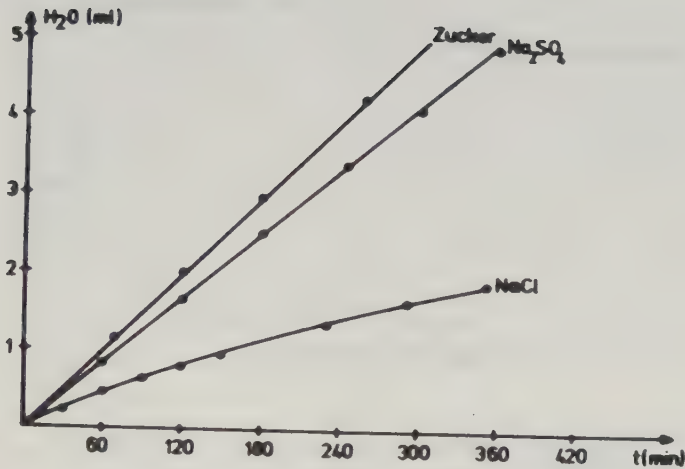


Abb. 26 Kumulierte Wassermenge durch Membranen aus PVA (008) in Zucker- Na_2SO_4 - und NaCl-Lösungen bei 25 °C

port entgegen durch die PVA-Folien wandern. Aus diesem Grund wird die treibende Kraft $\Delta\pi$ die Differenz zwischen den osmotischen Drucken beider Außenphasen, mit der Zeit geringer, d. h. der Wasserfluß nimmt ab. Da bei Zuckerlösungen praktisch kein chemischer Fluß durch die Membran auftritt, entspricht in diesem Fall $\Delta\pi$ dem osmotischen Druck der Zuckerlösung und bleibt während des Versuchs konstant.

Aus den Meßergebnissen ergibt sich für die Membran PVA (008) ein Trennfaktor γ_1 für Wasser und Chloridionen von etwa 2,5, für Wasser und Sulfat ein Trennfaktor γ_2 von etwa 9,5. Der

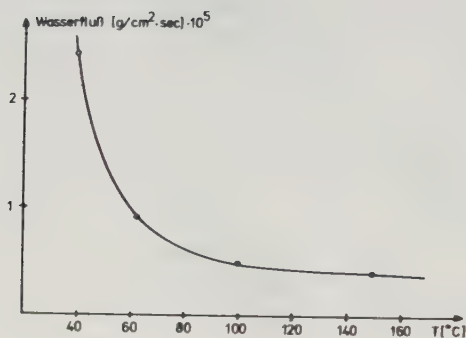


Abb. 27 Abhängigkeit des Wasserflusses durch getemperte PVA-Filme von der Behandlungstemperatur
 Versuchstemperatur: 25 °C
 Versuchslösung: 3,5 Gew% NaCl mit 0,3 Gew% MgSO₄

Quotient γ_1/γ_2 (Gleichung 33c) hat den Wert zwischen 3 und 4, d. h. die Chloridionen permeieren etwa drei- bis viermal schneller durch die Membran als Sulfationen.

Die aus "Polyviol M 13/20" durch Tempern und Verestern der Filme hergestellten PVA-Membranen hatten bei der Osmose ähnliche Eigenschaften wie die Folien aus PVA (008). In Abb. 27 ist der Wasserfluß durch getemperte PVA-Membranen in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur dargestellt. Die Osmoseversuche wurden bei 25 °C und mit einer Salzlösung von 3,5 Gew% NaCl und 0,3 Gew% MgSO₄ durchgeführt. Die Filme wurden jeweils 3 Stunden mit der entsprechenden Temperatur behandelt, etwa 1 - 2 Wochen in destilliertem Wasser gewässert und hatten eine

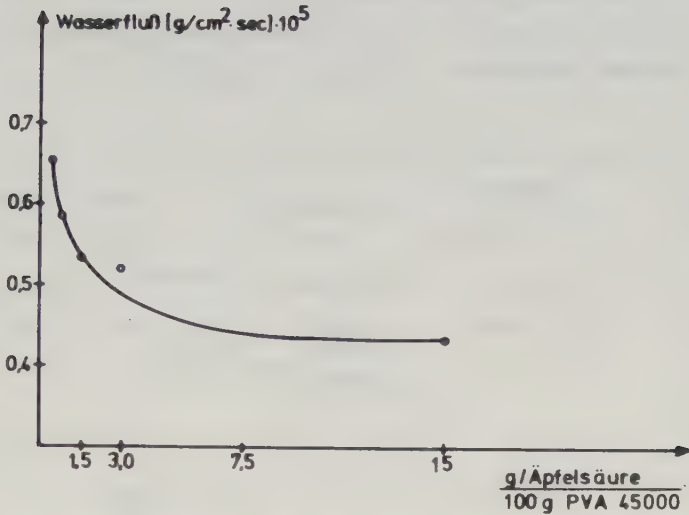


Abb. 28 Abhängigkeit des Wasserflusses durch mit Äpfelsäure vernetzte PVA-Membranen von der zugesetzten Dicarbonsäuremenge
Versuchstemperatur: 25°C
Versuchslösung: 3,5 Gew% NaCl mit 0,3 Gew% MgSO₄

Dicke von ungefähr 0,1 mm im gequollenen Zustand. Man sieht, daß mit wachsender Tempertemperatur die Permeabilität abnimmt. Die Quellfähigkeit der durch Tempern hergestellten PVA-Filme liegt in derselben Größenordnung wie der der Folien aus PVA (008). So haben z. B. Filme, die bei 120 °C während 30 min getempert wurden, einen Wassergehalt von etwa 63 %, d. h. es kommen etwa 1,75 Teile Wasser auf 1 Teil Festsubstanz.

Der Wasserfluß der Membranen, die durch Veresterung mit Äpfelsäure unlöslich gemacht wurden, ist in Abb. 28 als Funktion

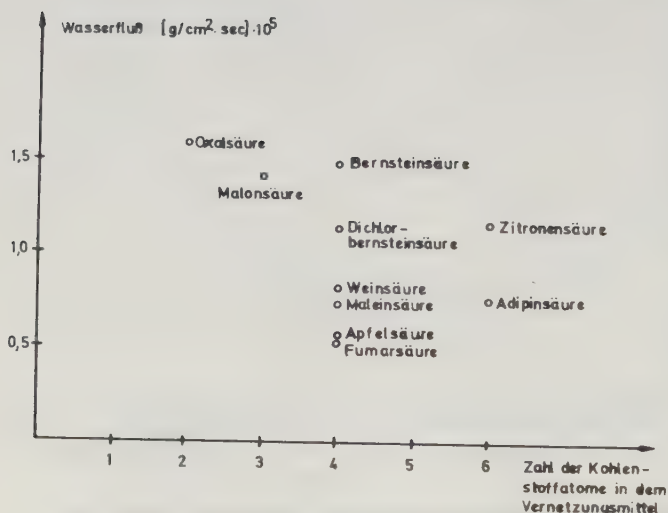


Abb. 29 Abhängigkeit des Wasserflusses durch veresterte PVA-Membranen von der für die Veresterung verwendeten Säure

Versuchstemperatur: 25 °C

Versuchslösung: 3,5 Gew% NaCl mit 0,3 Gew% MgSO₄

der zugesetzten Dicarbonsäuremenge dargestellt. Mit zunehmender Menge an Dicarbonsäure wird der Wasserfluß geringer und die Membran fester. Von einer Zugabe von ca. 30 g Äpfelsäure auf 100 g PVA (45 000) an werden die Filme brüchig und zerbröckeln.

Nicht nur die Menge, sondern auch die Art der zur Vernetzung benutzten Dicarbonsäure ist von Bedeutung. Die Darstellung Abb. 29 zeigt die Abhängigkeit des Wasserflusses durch veresterte PVA-Membranen von der zur Veresterung verwendeten

Säure. Auf 2 mol PVA (45 000) wurden jeweils 10 mol Dicarbonsäure zugegeben. Die durch Verdunsten und anschließendes Wässern erhaltenen Membranen wurden unter gleichen Bedingungen im osmotischen Experiment getestet.

Die durch Vernetzung mit organischen Säuren unlöslich gemachten Membranen sind im allgemeinen nicht so fest wie die bei höheren Temperaturen getemperten Folien (ab 60 °C). Eine mit Fumarsäure vernetzte Membran z. B. hat im gequollenen Zustand einen Wassergehalt von 74 %, d. h. es kommen 2,8 Teile Wasser auf 1 Teil Trockensubstanz.

Die drei verschiedenen Membrantypen aus PVA, nämlich die im Handel befindliche Folie PVA (008), die durch Tempern, sowie durch Verestern hergestellten Filme, sind sich nicht nur bezüglich der Permeabilität und der Selektivität ähnlich, sondern besitzen auch vergleichbare physikalische und chemische Eigenschaften. Sie sind gegenüber Salzlösungen, deren Zusammensetzung etwa der des Meerwassers entspricht, ziemlich stabil.

In Abb. 30 wird gezeigt, daß sich der Wasserfluß einer Membran aus PVA (008) praktisch nicht ändert, wenn sie nach einem osmotischen Experiment drei Wochen in Salzlösung gewässert und anschließend wieder unter denselben Bedingungen wie vorher untersucht wird. Im alkalischen Bereich (pH 7 - 14) sind die PVA-Membranen beständig, bei pH-Werten kleiner als 5 zeigen sie jedoch Auflösungserscheinungen. In neutralen, wässrigen Lösungen sind die Membranen bis zu Temperaturen von 50 °C stabil. Ab etwa 60 °C tritt Erweichung und ab 70 °C Auflösung

- 1 = in dest. Wasser gewässert, gemessen mit 3,5 Gew.-% NaCl-Lsg.
○ 2 = in 3,5 Gew.-% NaCl-Lsg. gewässert, gemessen mit 3,5 Gew.-% NaCl-Lsg.
▼ 3 = in dest. Wasser gewässert, gemessen mit 3,75 Gew.-% Na_2SO_4 -Lsg.
▼ 4 = in 3,75 Gew.-% Na_2SO_4 -Lsg. gewässert, gemessen mit 3,75 Gew.-% Na_2SO_4 -Lsg.

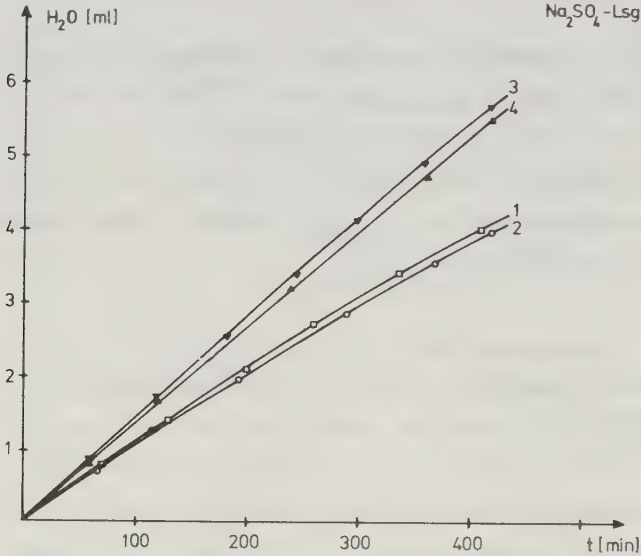


Abb. 30 Vergleich des Wasserflusses durch Membranen aus PVA (008), die in destilliertem Wasser und in den entsprechenden Salzlösungen (3 Wochen) gewässert wurden.
Versuchstemperatur: 25 °C

der Folien ein.

3.5.2 Eigenschaften homogener Membranen aus PVA und dessen Derivaten unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose in Zucker- und Salzlösungen

Für die ersten Versuchsreihen der Umgekehrten Osmose wurde die Folie PVA (008) verwendet. Die Versuchslösung bestand aus einer wässrigen Salzlösung mit 3,5 Gew% NaCl und 0,3 Gew% MgSO_4 , was einem osmotischen Druck von etwa 25 atm entspricht. Die Versuchstemperatur betrug 25 °C. Abb. 31 zeigt den Produktfluß, die Ionenflüsse und die Salzurückhaltevermögen in Abhängigkeit vom angelegten Arbeitsdruck. Das Rückhaltevermögen ist für Sulfat (95 % bei 100 bar) etwa drei- bis viermal so groß als für Chlorid (28 % bei 100 bar). Produkt- und Chloridfluß, sowie das Rückhaltevermögen wachsen mit steigendem Arbeitsdruck in einer leicht abflachenden Linie an. Der Sulfatfluß fällt mit wachsendem Druck ab, wodurch die Selektivität gegenüber Chlorid noch verstärkt wird. Der Produktfluß durch die verwendete homogene PVA-Membran ist relativ gering und bewegt sich in der Größenordnung von 10^{-5} [g/cm² sec].

In weiteren Experimenten wurden die durch Tempern und Verestern hergestellten homogenen Filme getestet. Da Bicarbonationen ebenfalls im Meerwasser vorhanden und als Krustenbildner gefürchtet sind, wurden die Untersuchungen auch auf diese ausgedehnt. Die Versuchslösung enthielt 3,5 Gew% NaCl, 0,37 Gew% MgSO_4 und 0,02 Gew% NaHCO_3 und kommt der mittleren Meerwasserzusammensetzung nahe. Die Versuchstemperatur betrug 25 °C.

In den Abb. 32 - 35 sind die Produkt- bzw. Ionenflüsse durch gegossene PVA-Membranen, die durch Tempern bei 65 °C (vier

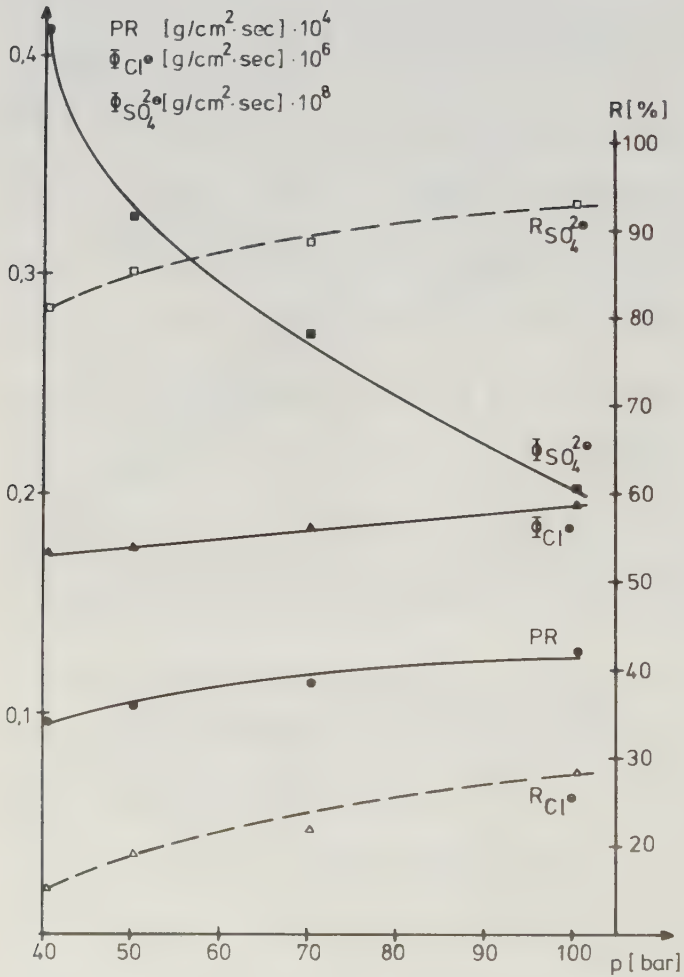


Abb. 31 Produktfluß PR, Ionenflüsse ϕ und Rückhaltevermögen R für Membranen aus PVA (008) in Abhängigkeit vom Arbeitsdruck bei 25 °C
 Versuchslösung: 3,5 Gew% NaCl mit 0,3 Gew% MgSO₄

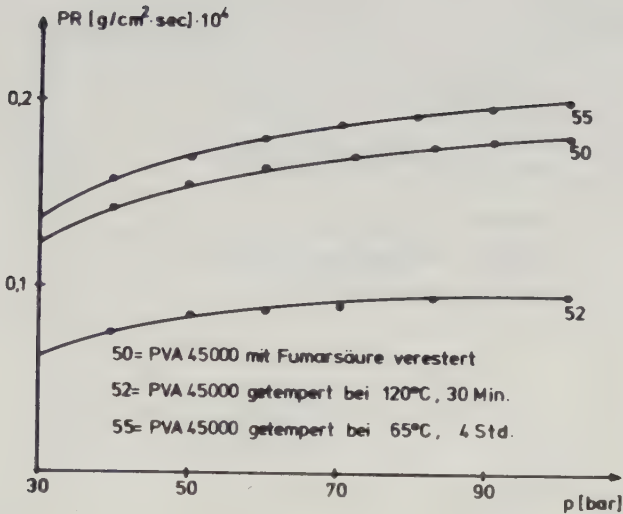


Abb. 32 Produktfluß durch PVA-Membranen bei 25 °C
Versuchslösung: 3,5 Gew% NaCl mit 0,37 Gew% MgSO₄
und 0,02 Gew% NaHCO₃

Stunden) und 120 °C (30 Minuten), bzw. durch Verestern mit Fumarsäure unlöslich gemacht worden waren, in Abhängigkeit vom Arbeitsdruck zusammengestellt. Die Versuche ergaben, daß die bei 120 °C getemperten Membranen das beste Rückhaltevermögen gegenüber Salzen, aber auch den kleinsten Produktfluß haben. Die bei 65 °C getemperten Folien und die mit Fumarsäure vernetzten unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Eigenschaften. Bei allen Membrantypen steigen die Produktflüsse, die sich wie bei den Membranen aus PVA (008) in der Größenordnung von 10⁻⁵ [g/cm² sec] bewegen, sowie die Chlorid-

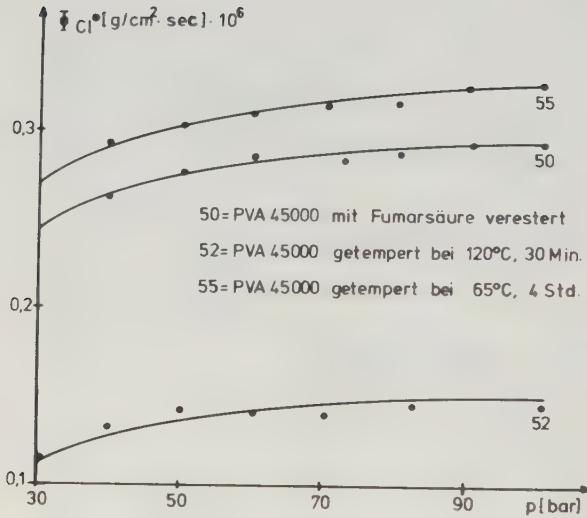


Abb. 33 Chloridfluß durch PVA-Membranen bei 25 °C
 Versuchslösung: 3,5 Gew% NaCl mit 0,37 Gew%
 MgSO₄ und 0,02 Gew% NaHCO₃

flüsse mit dem Arbeitsdruck leicht abflachend an, während die Sulfatflüsse und zum Teil auch die Bicarbonatflüsse mit wachsendem Versuchsdruck abfallen. Es ergeben sich im Arbeitsdruckbereich von 30 - 100 bar folgende Rückhaltevermögen:

Filmtyp (Abb. 33-36)	$R_{SO_4^{2-}} [\%]$	$R_{HCO_3^-} [\%]$	$R_{Cl^-} [\%]$
50	60 - 85	10 - 46	8 - 22
52	63 - 95	10 - 52	10 - 28
55	50 - 95	10 - 35	5 - 9

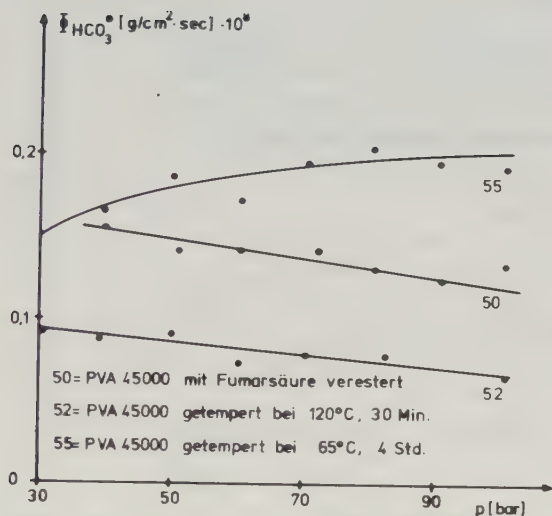


Abb. 34 Bicarbonatfluß durch PVA-Membranen bei 25 °C
Versuchslösung: 3,5 Gew% NaCl mit 0,37 Gew%
MgSO₄ und 0,02 Gew% NaHCO₃

Auch die selbst hergestellten Membranen zeigen unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose selektives Verhalten. Das Rückhaltevermögen der homogenen PVA-Membranen für Bicarbonationen steht etwa zwischen demjenigen für Sulfat- und Chloridionen.

Auch Kationen gegenüber sind PVA-Membranen selektiv. Für Calciumionen ist das Rückhaltevermögen mit 40 % etwa doppelt so groß wie für Natriumionen.

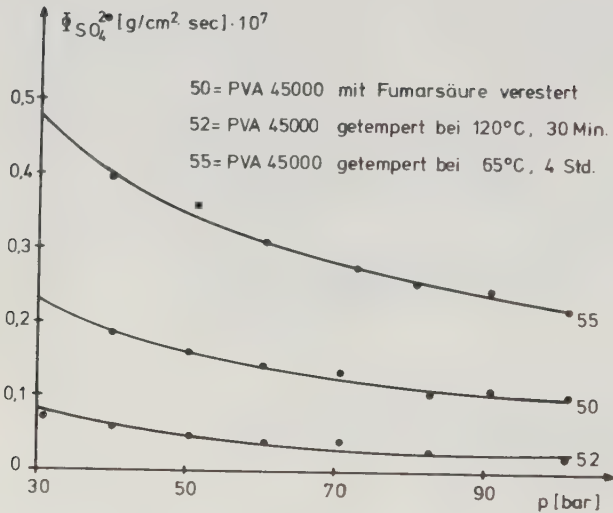


Abb. 35 Sulfatfluß durch PVA-Membranen bei 25 °C
 Versuchslösung: 3,5 Gew% NaCl mit 0,37 Gew%
 MgSO₄ und 0,02 Gew% NaHCO₃

Weiterhin wurden Experimente unter den Bedingungen der Um-
 gekehrten Osmose mit Zuckerlösungen durchgeführt. In Abb.
 36 werden die Versuchsergebnisse mit zwei verschiedenen
 PVA-Membranen in einer 2,9%igen Zuckerlösung bei 25 °C
 dargestellt. Die Folie PVA (008) zeigt in allen Druckberei-
 chen ein Rückhaltevermögen von etwa 99,5 %. Die Abweichun-
 gen des Rückhaltevermögens für Zucker von 100 % liegen in
 diesem Fall innerhalb der analytischen Meßgenauigkeit, so
 daß es zwar mit Sicherheit kleiner ist als 100 %, aber wahr-

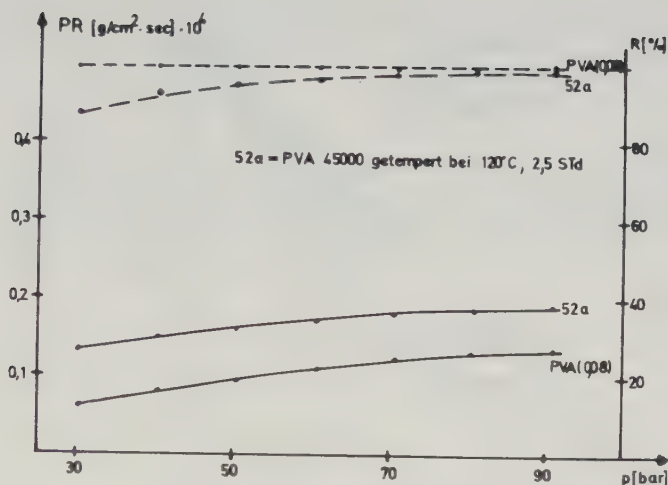


Abb. 36 Produktfluß und Rückhaltevermögen von PVA-Membranen bei 25 °C

Versuchslösung: 2,9 Gew% Zucker in Wasser

scheinlich zwischen 99,5 und 99,8 % liegt. Die bei 120 °C (2,5 Stunden) getemperte Membran hatte in dem Arbeitsdruckbereich von 30 - 100 bar ein Rückhaltevermögen für Zucker von 92 - 99,5 %.

Gegenüber wässrigen Phenollösungen zeigten Membranen aus PVA kein Rückhaltevermögen. Bei Verwendung einer 1%igen Phenollösung wuchs der Produktfluß der untersuchten Membranen überproportional an. Dieselben Versuchsergebnisse mit Phenollösungen, denen vorher verdünnte NaOH-Lösung zugegeben wurden,

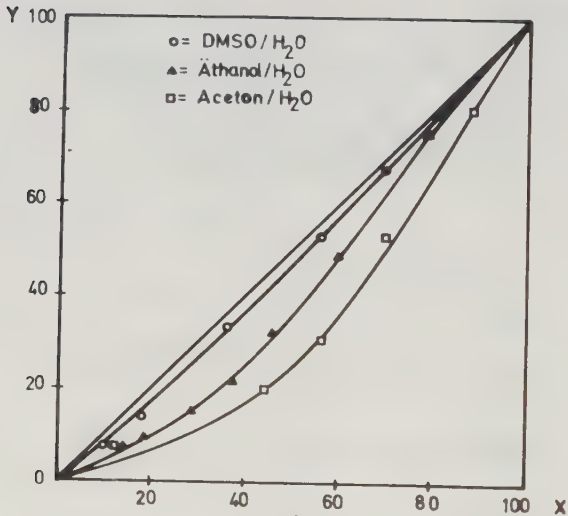


Abb. 37 Trenneigenschaften von Membranen aus PVA (008) in den Systemen "DMSO/Wasser", "Äthanol/Wasser" und "Aceton/Wasser"
Versuchstemperatur: 25 °C
Versuchsdruck: 60 bar

zeigen, daß die zerstörende Wirkung des Phenols auf die Membran nicht auf den pH-Wert zurückzuführen ist.

Schließlich wurden noch Experimente an Lösungsmittelgemischen bei 25 °C und einem Druck von 60 bar ausgeführt. Es wurden die Gemische "DMSO/Wasser", "Äthanol/Wasser" und "Aceton/Wasser" untersucht. Der Gehalt des Produktes an dem jeweiligen organischen Lösungsmittel y ist in Abb. 37 gegen den Gehalt

der Ausgangslösung x aufgetragen. Beim System "DMSO/Wasser" hat die Membran PVA (008) praktisch keine Trenneigenschaften. Die Trennung ist im System "Aceton/Wasser" besser als in dem System "Äthanol/Wasser".

3.5.3 Einfluß der Temperatur, der Salzkonzentration, der Strömungsgeschwindigkeit und der Versuchszeit auf die Eigenschaften der homogenen Membranen PVA (008) unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose in Salzlösungen

Der Produktfluß und das Rückhaltevermögen bei der Umgekehrten Osmose hängen außer von Druck und Temperatur und der Natur des gelösten Salzes noch von der Salzkonzentration, der Strömungsgeschwindigkeit über der Membran und der Versuchsdauer ab. Bei einem Vergleich von Membranen muß daher darauf geachtet werden, daß alle Einflußgrößen den gleichen Wert haben.

In Abb. 38 sind Produktfluß und Rückhaltevermögen bei einem Arbeitsdruck von 40 bzw. 101 bar in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Der Produktfluß nimmt mit steigender Temperatur zu. Das Rückhaltevermögen sowohl für Chlorid- als auch für Sulfationen sinkt dagegen mit steigender Temperatur.

In Abb. 39 sind Produktfluß, Chloridfluß und Rückhaltevermögen als Funktion der Salzkonzentration in der Versuchslösung aufgetragen; bei dieser Versuchsreihe blieben die übrigen Einflußgrößen wie Temperatur, Arbeitsdruck und Strömungsgeschwindigkeit der Lösung über der Membran konstant. Die Darstellung zeigt, daß der Produktfluß und noch stärker das

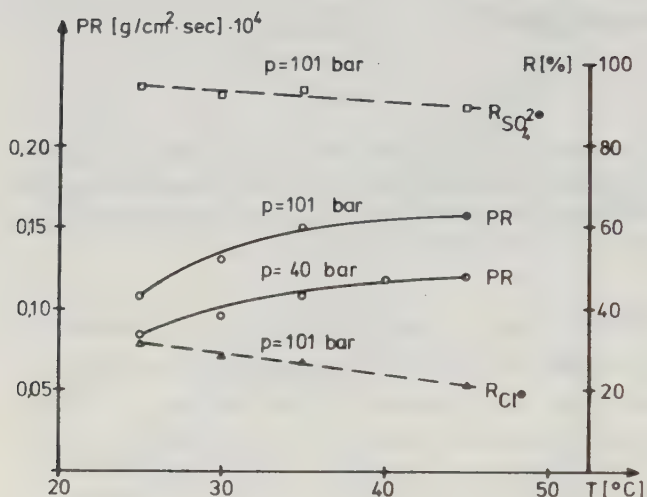


Abb. 38 Abhängigkeit des Produktflusses und des Rückhaltevermögens von der Temperatur mit dem Arbeitsdruck als Parameter bei Membranen aus PVA (008)

Versuchslösung: 3,5 Gew% NaCl mit 0,3 Gew% $MgSO_4$

Rückhaltevermögen mit steigender NaCl-Konzentration abfallen und der chemische Fluß erheblich ansteigt.

Bei hohem Produktfluß und gutem Rückhaltevermögen kann an der Membran eine Aufkonzentrierung um den Faktor drei bis vier auftreten, was zur Folge hat, daß für einige gelöste Salze (z. B. $CaSO_4$) an der Membranoberfläche das Löslichkeitsprodukt überschritten werden kann und eine Ausfällung eintritt.

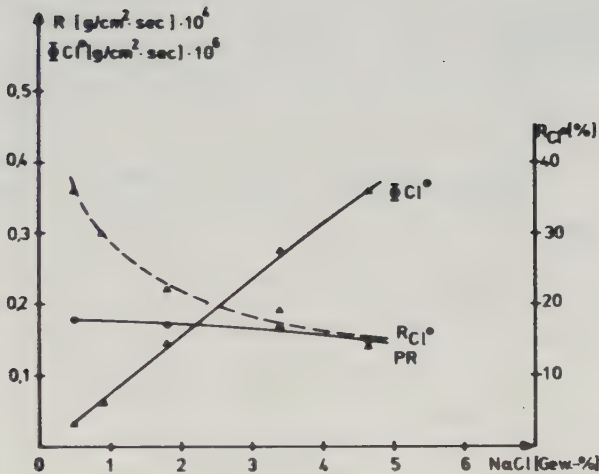


Abb. 39 Abhängigkeit der Flüsse und des Rückhaltevermögens von der NaCl-Konzentration bei Membranen aus PVA (008)

Versuchstemperatur: Raumtemperatur

Versuchsdruck: 50 bar

Strömungsgeschwindigkeit: 110 ml/min

Die ausgefällten Komponenten verstopfen die Membran und verschlechtern ihre Eigenschaften. In Abb. 40 sind Produkt- und Chloridfluß, sowie das Rückhaltevermögen in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der Versuchslösung durch die Versuchsanordnung dargestellt, wobei Temperatur, Arbeitsdruck und Konzentration der Versuchslösung konstant gehalten wurden.

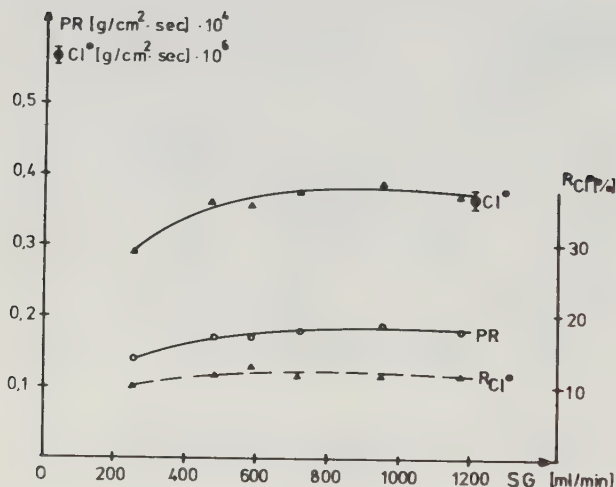


Abb. 40 Abhängigkeit der Flüsse und des Rückhaltevermögens von der Strömungsgeschwindigkeit der Versuchslösung (SG) über Membranen aus PVA (008)

Versuchstemperatur: Raumtemperatur

Versuchsdruck: 50 bar

Versuchslösung: 3,6 Gew% NaCl

Bis zu Strömungsgeschwindigkeiten von 600 ml/min nehmen Produktfluß, Chloridfluß und das Rückhaltevermögen geringfügig zu. Eine weitere Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit bringt keine Änderungen, die außerhalb der Meßfehler liegen.

Der Einfluß einer längeren Versuchsdauer (etwa 1 Monat) auf die Eigenschaften der Membran PVA (008) wird in Abb. 41 dargestellt.

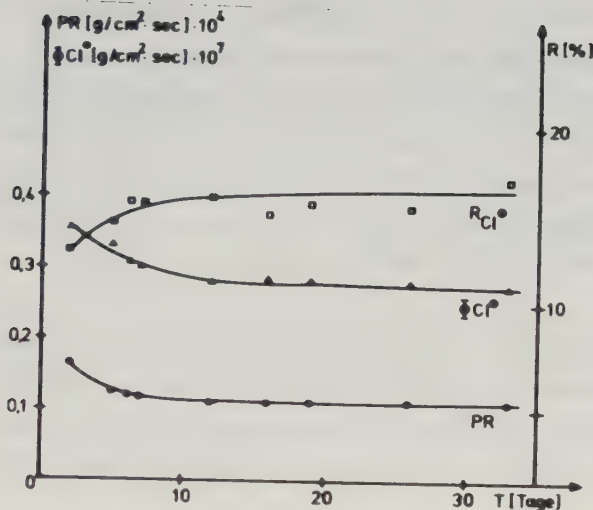


Abb. 41 Abhängigkeit der Eigenschaften von Membranen aus PVA (008) von der Versuchsdauer
 Versuchstemperatur: 25 °C
 Versuchsdruck: 50 bar
 Versuchslösung: 0,5 Gew% NaCl

In den ersten fünf Tagen sinken unter den gewählten Versuchsbedingungen mit einer Versuchstemperatur von 25 °C, einem Versuchsdruck von 50 bar und einer Salzkonzentration von 0,5 Gew% NaCl der Produkt- und Chloridfluß merklich ab, während das Chloridrückhaltevermögen parallel dazu ansteigt. Nach dieser Anlaufzeit bleiben die Membraneigenschaften innerhalb der Meßgenauigkeit während der restlichen Versuchszeit konstant.

3.5.4 Reproduzierbarkeit von Membranen PVA (008)

Mit Hilfe der durchströmten Zellen wurde in gesonderten Versuchsreihen geprüft, wie reproduzierbar die Meßergebnisse sind. Dazu wurden aus dem Filmmaterial PVA (008) sechs Proben aus verschiedenen Bereichen der Folie entnommen und nach gleicher Vorbehandlung durch Quellen in Wasser unter denselben Versuchsbedingungen untersucht. Die Versuchsreihen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Der Arbeitsdruck betrug 50 bar, die Strömungsgeschwindigkeit 1100 ml/min.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Produktflüsse von jeweils sechs Membranen PVA (008) unter gleichen Versuchsbedingungen aufgeführt. Als Maß für die Reproduzierbarkeit wurde die "Standardabweichung s" gewählt, die folgendermaßen definiert ist:

$$s_j = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_i^n (x_{ji} - \bar{x}_j)^2} \quad (38)$$

mit

n = Zahl der Membranen (Versuche),

x_{ji} = jeweiliger Meßwert und

$\bar{x}_j$ = Mittelwert der betreffenden Meßreihe.

I. $c_{\text{NaCl}} = 0,48 \text{ Gew\%}$

$x_{I_1} = 0,172$	10^{-4}	$[\text{g/cm}^2 \text{ sec}]$
$x_{I_2} = 0,187$	"	"
$x_{I_3} = 0,178$	"	"
$x_{I_4} = 0,177$	"	"
$x_{I_5} = 0,176$	"	"
$x_{I_6} = 0,175$	"	"

$$\bar{x}_I = 0,178 \quad " \quad "$$

$$s = \pm 2,88 \%$$

II. $c_{\text{NaCl}} = 0,89 \text{ Gew\%}$

$x_{II_1} = 0,163$	10^{-4}	$[\text{g/cm}^2 \text{ sec}]$
$x_{II_2} = 0,171$	"	"
$x_{II_3} = 0,163$	"	"
$x_{II_4} = 0,162$	"	"
$x_{II_5} = 0,164$	"	"
$x_{II_6} = 0,162$	"	"

$$\bar{x}_{II} = 0,164 \quad " \quad "$$

$$s = \pm 2,09 \%$$

III. $c_{\text{NaCl}} = 1,8 \text{ Gew\%}$

$x_{III_1} = 0,165$	10^{-4}	$[\text{g/cm}^2 \text{ sec}]$
$x_{III_2} = 0,175$	"	"
$x_{III_3} = 0,172$	"	"
$x_{III_4} = 0,169$	"	"
$x_{III_5} = 0,170$	"	"
$x_{III_6} = 0,169$	"	"

$$\bar{x}_{III} = 0,170 \quad " \quad "$$

$$s = \pm 1,97 \%$$

IV. $c_{\text{NaCl}} = 3,4 \text{ Gew\%}$

$x_{IV_1} = 0,164$	10^{-4}	$[\text{g/cm}^2 \text{ sec}]$
$x_{IV_2} = 0,167$	"	"
$x_{IV_3} = 0,165$	"	"
$x_{IV_4} = 0,162$	"	"
$x_{IV_5} = 0,160$	"	"
$x_{IV_6} = 0,162$	"	"

$$\bar{x}_{IV} = 0,163 \quad " \quad "$$

$$s = \pm 1,55 \%$$

V. $c_{\text{NaCl}} = 4,65 \text{ Gew\%}$

x_{V_1}	= 0,149	$10^{-4} \text{ [g/cm}^2 \text{ sec]}$
x_{V_2}	= 0,151	" "
x_{V_3}	= 0,148	" "
x_{V_4}	= 0,144	" "
x_{V_5}	= 0,142	" "
x_{V_6}	= 0,150	" "
$\bar{x}_V$	= 0,147	" "
s	= $\pm 2,43 \%$	

In einem weiteren Experiment wurde bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit von 400 ml/min, Raumtemperatur und einer Salzkonzentration von 0,5 Gew% NaCl der Versuchsdruck variiert. Es ergaben sich mit wiederum sechs verschiedenen Membranen PVA (008) folgende Ergebnisse für den Produktfluß:

I. P = 18 bar

x_{I_1}	= 0,100	$10^{-4} \text{ [g/cm}^2 \text{ sec]}$
x_{I_2}	= 0,101	" "
x_{I_3}	= 0,105	" "
x_{I_4}	= 0,099	" "
x_{I_5}	= 0,089	" "
x_{I_6}	= 0,102	" "
$\bar{x}_I$	= 0,099	" "
s	= $\pm 5,53 \%$	

II. P = 35 bar

x_{II_1}	= 0,160	$10^{-4} \text{ [g/cm}^2 \text{ sec]}$
x_{II_2}	= 0,158	" "
x_{II_3}	= 0,164	" "
x_{II_4}	= 0,157	" "
x_{II_5}	= 0,145	" "
x_{II_6}	= 0,159	" "
$\bar{x}_{II}$	= 0,157	" "
s	= $\pm 4,10 \%$	

III. P = 64 bar

$$x_{III_1} = 0,213 \cdot 10^{-4} \text{ [g/cm}^2 \text{ sec]}$$

$$x_{III_2} = 0,213 \quad " \quad "$$

$$x_{III_3} = 0,218 \quad " \quad "$$

$$x_{III_4} = 0,210 \quad " \quad "$$

$$x_{III_5} = 0,213 \quad " \quad "$$

$$x_{III_6} = 0,213 \quad " \quad "$$

$$\bar{x}_{III} = 0,211 \quad " \quad "$$

$$s = \pm 2,87 \%$$

IV. P = 95 bar

$$x_{IV_1} = 0,215 \cdot 10^{-4} \text{ [g/cm}^2 \text{ sec]}$$

$$x_{IV_2} = 0,215 \quad " \quad "$$

$$x_{IV_3} = 0,217 \quad " \quad "$$

$$x_{IV_4} = 0,230 \quad " \quad "$$

$$x_{IV_5} = 0,231 \quad " \quad "$$

$$x_{IV_6} = 0,233 \quad " \quad "$$

$$\bar{x}_{IV} = 0,222 \quad " \quad "$$

$$s = \pm 3,97 \%$$

Die Standardabweichung wird durch Änderung der Salzkonzentration der Versuchslösung nicht merklich beeinflusst. Bei kleineren Arbeitsdrucken ist die Standardabweichung mit $\pm 5 \%$ etwas höher als bei Arbeitsdrucken von 50 bis 100 bar.

Die relativ gute Reproduzierbarkeit bei homogenen Membranen wird bei asymmetrischen Membranen wegen der sehr dünnen und empfindlichen, effektiven Schicht nicht erreicht. Vorläufige Ergebnisse deuten auf eine Reproduzierbarkeit von etwa 25 - 30 % hin.

3.5.5 Eigenschaften homogener Membranen aus Polyvinylacetalen
unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose

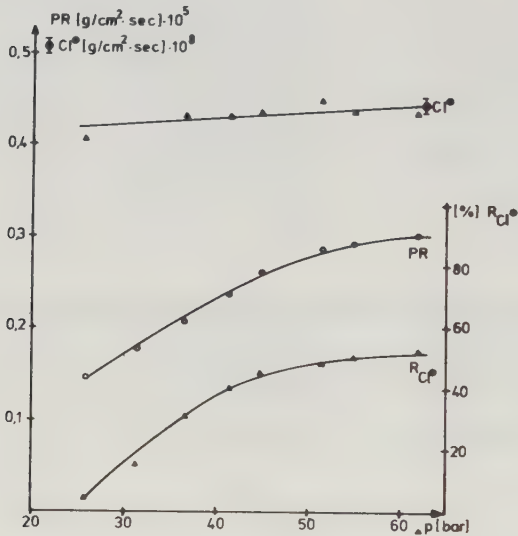


Abb. 42 Abhängigkeit der Flüsse und des Rückhalte-
vermögens vom Arbeitsdruck bei einer Mem-
bran aus Acetaldehydpolyvinylacetal mit
einem Acetalisierungsgrad von $73,7 \pm 3 \%$
Versuchstemperatur: 25°C
Versuchslösung: 0,5 Gew% NaCl

Bevor mit der Herstellung von asymmetrischen Membranen aus Polyvinylacetalen begonnen wurde, untersuchte man, ob das Membranmaterial selektive Eigenschaften hat. Deshalb wurden zuerst homogene Filme hergestellt und getestet.

In Abb. 42 sind die Eigenschaften einer etwa 0,1 mm dicken,

homogenen Membran aus Acetaldehydpolyvinylacetal mit einem Acetalisierungsgrad von $73,7 \pm 3 \%$ in Abhängigkeit vom Arbeitsdruck bei 25°C aufgetragen. Die Versuchslösung hatte einen Gehalt von 0,5 Gew% NaCl. Der Wassergehalt der gequollenen Membran betrug 55 Gew%. Der Produktfluß lag in der Größenordnung von $10^{-6} [\text{g}/\text{cm}^2 \text{ sec}]$; das Chloridrückhaltevermögen hatte bei einem Versuchsdruck von ca. 60 bar den Wert von etwa 50 %.

Untersuchungen an weiteren Membranen aus Polyvinylacetalen lassen den Schluß zu, daß mit zunehmenden Acetalisierungsgrad (d. h. mit abnehmender Anzahl freier Hydroxylgruppen) die Quellfähigkeit und die Permeabilität der homogenen Membranen abnehmen, während das Rückhaltevermögen und die Druckstabilität zunehmen.

Beispielsweise betrug der Wassergehalt einer gequollenen Membran aus zu $74,8 \pm 3 \%$ acetalisiertem Acetaldehydpolyvinylacetal 44 %, ihr Rückhaltevermögen gegenüber Chlorid lag bei 70 % (das über 2 Tage gesammelte Produkt bei 50 bar bestand aus 4 ml). Eine zu $72,2 \pm 3 \%$ acetalisierte Membran aus Acetaldehydpolyvinylacetal enthielt dagegen 77 % Wasser, war jedoch nicht druckstabil. Homogene 0,1 mm dicke Membranen aus dem im Handel befindlichen Butyraldehydpolyvinylacetal (PVB) mit einem Acetalisierungsgrad von $82,2 \pm 3 \%$ zeigten keine meßbare Permeabilität, hielten aber Drucken über 100 bar stand. Wie oben (Abb. 16) erwähnt, führt die zunehmende Vesterung des PVA zur Abnahme der Löslichkeit in Wasser. Analog nimmt die Wasserlöslichkeit des acetalisierten PVA mit steigender Anzahl blockierter Hydroxylgruppen ab. Die ace-

talisierten PVA-Membranen sind im Gegensatz zu reinen PVA-Membranen in siedendem Wasser beständig.

3.5.6 Trübungskurven der Systeme "Polyvinylacetal/Wasser"

Für die Einhaltung der Bedingungen zur Fällung asymmetrischer Membranen ist die Kenntnis des Phasenverhaltens im System "Lösungsmittel/Membranmaterial/Wasser" erforderlich. Zunächst wurde dazu das binäre System "Membranmaterial/Wasser" untersucht. Mit Hilfe der in Abb. 43 dargestellten Apparatur für Trübungstitrationen wurde die Löslichkeit der verschiedenen Polyvinylacetale in Wasser als Funktion der Temperatur ermittelt. Die gesamte Apparatur - einschließlich der Mikrobürette - ist über einen Temperaturbereich von - 10 bis + 100 °C thermostatisierbar. Die zu beobachtende oder zu titrierende Lösung wird mit Hilfe einer Glasspirale, die durch einen Magneten in langsame Pulsation versetzt wird, blasenfrei gerührt.

Bei der Messung der Trübungskurve stellt man in einer Kühlbox eine wässrige Polyvinylacetalatlösung bestimmter Konzentration her und gibt diese in das Innengefäß der Apparatur. Anschließend wird das Innengefäß langsam (1 °C/min) aufgeheizt bis eine erste, deutlich sichtbare Trübung auftritt. Die Trübungstemperatur kann an einem Thermometer auf 1/2 °C genau abgelesen werden. Da bei höheren Polyvinylacetalkonzentrationen von etwa 2 Gew% an die Ausgangslösung selbst etwas trüb ist, empfiehlt es sich, die bei Erreichen der Trübungstemperatur entstehende Trübung mit einer Blindprobe zu vergleichen.

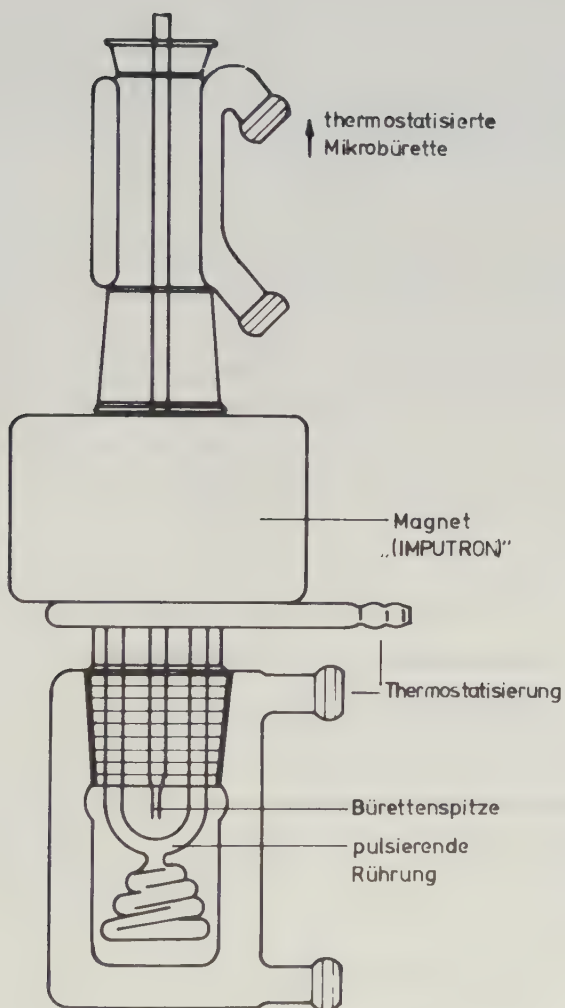


Abb. 43 Apparatur zur Trübungstitration

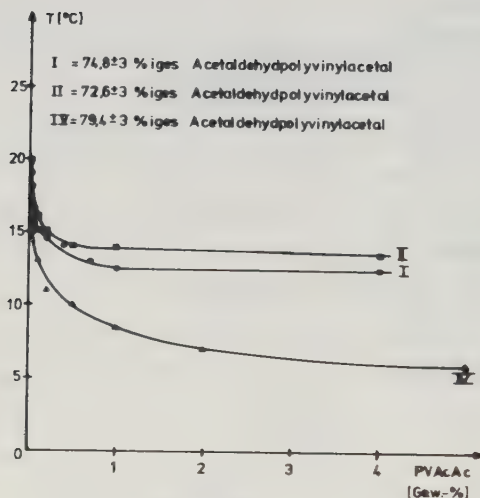


Abb. 44 Trübungskurven im System "Acetaldehydpolyvinylacetal/Wasser"
 (PVAcAc = Acetaldehydpolyvinylacetal)

Das beschriebene Verfahren wurde mit Ausgangslösungen verschiedenen Gehaltes an Polyvinylacetal wiederholt. Trägt man die Trübungstemperaturen gegen die dazugehörenden Konzentrationen auf, so erhält man Trübungskurven. In Abb. 44 ist als Beispiel eine Schar Trübungskurven aufgeführt. Da eine Trübung anzeigt, daß die Lösung sich entmischt, d. h. in zwei Phasen zerfällt, sind die Trübungskurven als untere Phasengrenze von Mischungslücken in dem System "Polyvinylacetal/Wasser" zu verstehen. Wie man aus den Ergebnissen entnehmen kann,

ist bei höherem Acetalgehalt des PVA bei Temperaturen oberhalb 15 °C das Polymere in Wasser praktisch unlöslich.

Das PVB mit einem Acetalisierungsgrad von $82,2 \pm 3 \%$ zeigt keine meßbare Löslichkeit in Wasser bis zu einer Temperatur von 0 °C.

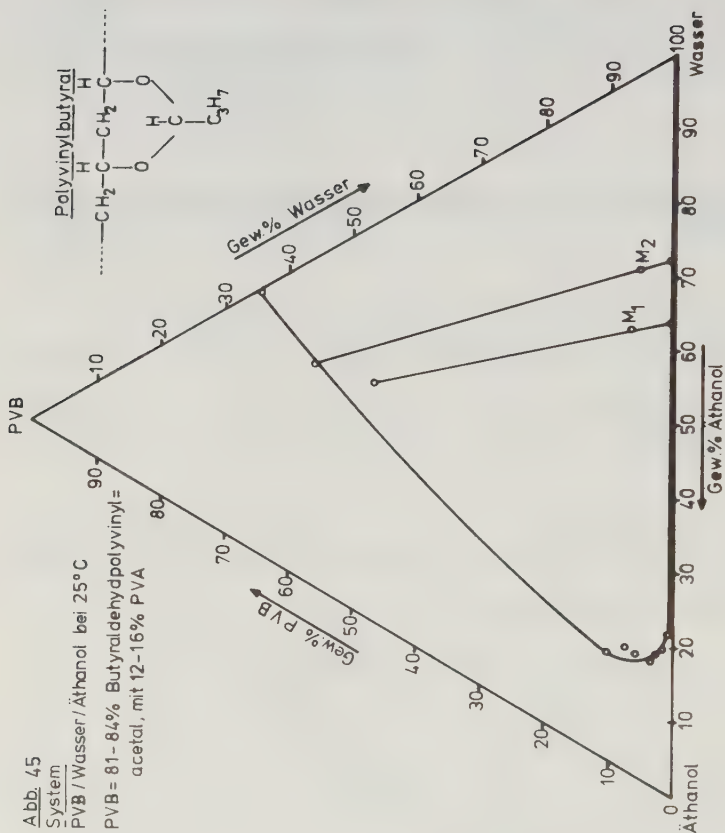
3.5.7 Untersuchungen der ternären Systeme "Äthanol/Polyvinylacetal/Wasser"

Bei der Bestimmung der Mischungslücke im ternären System "Lösungsmittel/Membranmaterial/Wasser" wurde die Trübungstrationsapparatur auf 25 °C thermostatisiert. Als Lösungsmittel für die polymeren Vinylacetale wurde Äthanol verwendet.

Das experimentelle Verfahren sei anhand des in Abb. 45 gezeigten Diagrammes "Äthanol/Butyraldehydpolyvinylacetal(PVB)/Wasser" erläutert:

Eine klare Lösung aus PVB in Äthanol, deren Zusammensetzung durch einen Punkt auf der linken Dreiecksseite gegeben ist, wird in das Innengefäß der Versuchsapparatur vorgelegt. Dann wird solange mit Hilfe einer Mikrobürette unter Rühren Wasser zugegeben, bis eine erste Trübung der Lösung zu erkennen ist. Der Trübungspunkt, dessen Koordinaten sich aus der anhand der Bürette ablesbaren Wassermenge, die der Ausgangslösung bis zur ersten Trübung zugegeben wurde, und der Ausgangskonzentration ergeben, stellt einen Punkt der Binodalkurve dar. Die Titration wird unter Verwendung verschiedener PVB-Lösungen in Äthanol wiederholt.

Wegen der mit dem PVB-Gehalt wachsenden Viskosität der Lösungen, konnte als letzte, gut titrierbare Ausgangslösung



eine PVB-Lösung von etwa 20 Gew% verwendet werden. Zur Ermittlung der Binodalkurve in dem wegen der hohen Viskosität der Lösungen für die Trübungstitration nicht zugänglichen Bereich wurde folgendermaßen vorgegangen:

Es wird aus einer alkoholischen Lösung des Polymeren und Wasser eine Mischung hergestellt, deren Zustandspunkt (M_1 , M_2 ...) im Zweiphasengebiet liegt. Die beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen unterscheiden sich erheblich in Viskosität und Dichte. Infolgedessen kann die niedrig viskose Phase durch Filtrieren und Zentrifugieren abgetrennt werden. Bei ihrer Analyse wird der Gehalt an PVB durch Eindampfen gravimetrisch bestimmt. Die Zusammensetzung des abgedampften Äthanol-Wasser-Gemisches wird mit Hilfe des Brechungsindex ermittelt. Damit sind der Mischpunkt M und ein Punkt auf der Binodalkurve bekannt. Der Verlauf der Konnode liegt daher fest. Der zweite Schnittpunkt der Konnode mit der Phasengrenzlinie kann mit Hilfe des PVB-Gehaltes der hochviskosen Phase ermittelt werden. Letzterer wird durch Trocknen bis zur Gewichtskonstanz und Auswägen bestimmt. Entsprechend kann mit Hilfe weiterer Mischpunkte der Verlauf der Phasengrenzlinie ermittelt werden.

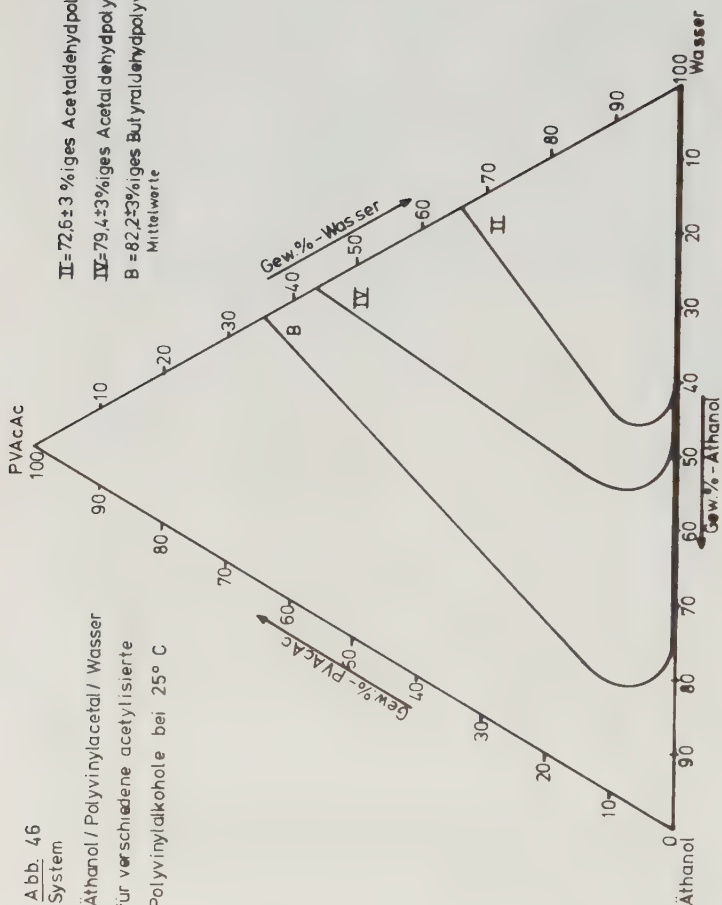
In Abb. 46 ist das Phasenverhalten im System "Äthanol/Polyvinylacetal (PVAcAc)/Wasser" für drei verschieden substituierte Polyvinylalkohole wiedergegeben. Je weniger freie Hydroxylgruppen im Polymeren enthalten sind, desto ausgeprägter ist die Mischungslücke.

3.5.8 Eigenschaften und Strukturen asymmetrischer Membranen aus PVB

Da von den untersuchten Systemen das System "Äthanol/PVB/Wasser" die ausgeprägteste Mischungslücke besitzt, wurde als Membranmaterial für asymmetrische Filme vorerst das im Han-

Abb. 46
System

Äthanol / Polyvinylacetal / Wasser
für verschiedene acetylierte
Polyvinylalkohole bei 25° C



II = 72,6 ± 3 %iges Acetaldehydpolyvinylacetal
IV = 79,4 ± 3 %iges Acetaldehydpolyvinylacetal
B = 82,2 ± 3 %iges Butyraldehydpolyvinylacetal
Mittelwerte

del befindliche PVB mit dem Substitutionsgrad 82,2 $\pm$ 3 % gewählt.

Zunächst wurden aus einer Lösung der Zusammensetzung 22 Gew% PVB, 25 Gew% DMF und 53 Gew% Äthanol asymmetrische Filme hergestellt, indem man die zu einem Film ausgezogene Lösung in Eiswasser fällte. Die sofort gefällten, weißen und festen Membranen mit einem Wassergehalt von 83 Gew% waren druckbeständig, hatten aber kein Rückhaltevermögen für Chlorid. In anschließenden Versuchen wurde der ausgezogene Film zum Ausdampfen des Lösungsmittels an der Oberfläche vor der Fällung 10 min der Luft ausgesetzt. Das Verhalten einer so erzeugten Membran unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose ist in Abb. 47 dargestellt. Während die hergestellten homogenen, 0,1 mm dicken Membranen aus PVB impermeabel für Wasser waren, hatten die asymmetrischen Membranen aus PVB bei Drucken zwischen 5 und 25 bar bei einer Salzkonzentration von 0,5 Gew% einen Produktfluß in der Größenordnung von 10^{-5} [g/cm² sec] und ein Rückhaltevermögen von etwa 15 %.

In den Abb. 48 - 49 sind die Aufnahmen der aus PVB erhaltenen Membranen mit einem Rasterelektronenmikroskop wiedergegeben.

Abb. 48 a zeigt die relativ glatte Oberfläche des Films. In Abb. 48 b ist die grobporige Unterfläche der Membran, die Stützfunktion hat, abgebildet. Die beiden Flächen lassen sich durch das unbewaffnete Auge dadurch unterscheiden, daß die Oberseite der Membran ein wenig glänzt und schlechter benetzbar ist als die matte Unterseite.

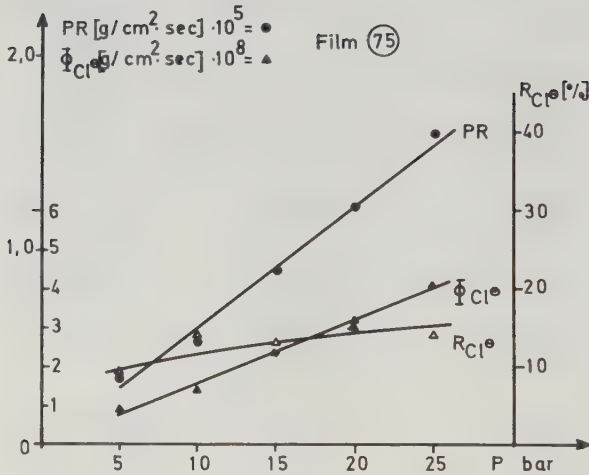
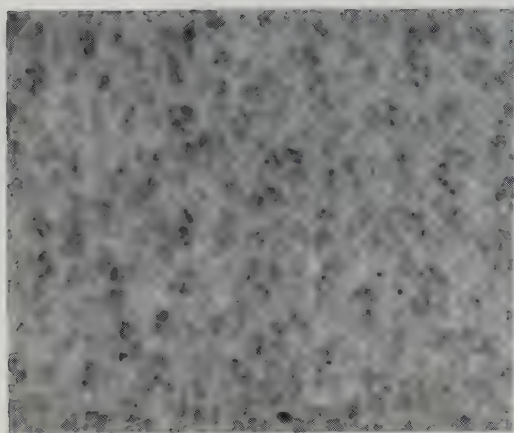
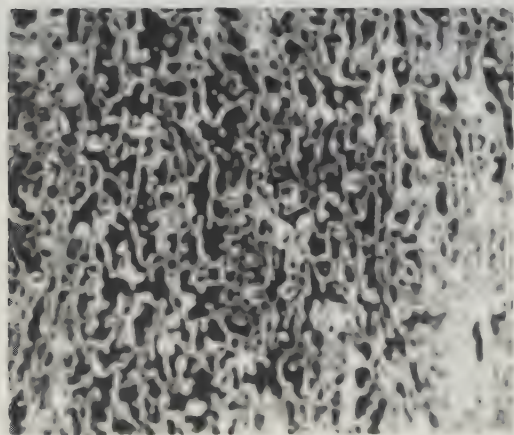


Abb. 47 Produktfluß und Chloridfluß, sowie Chloridrückhaltevermögen einer asymmetrischen Membran aus PVB
 Versuchstemperatur: 25 °C
 Versuchslösung: 0,5 Gew% NaCl

In Abb. 49 ist der Querschnitt einer ohne Ausdampfzeit gefällten asymmetrischen Membran aus PVB in einer leicht gekippten Aufnahme dargestellt, so daß noch ein Teil der Unterseite zu sehen ist. Man erkennt die infolge der hohen Übersättigung dichte Haut an der Oberfläche, die eine Dicke von etwa 0,008 mm hatte gegenüber einer Gesamtdicke der Membran von etwa 0,2 mm. Abb. 50 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer zur Oberfläche gekippten asymmetrischen Membran, die vor dem Fällen zum Aus-



a)



b)

Abb. 48 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche a) und Unterseite b) einer sofort gefällten Membran der Ausgangslösung 22 % PVB, 25 % DMF und 53 % Äthanol (6 000-fache Vergrößerung)



Abb. 49 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer ohne Ausdampfzeit gefällten asymmetrischen Membran der Ausgangslösung 22 % PVB, 25 % DMF und 53 % Äthanol (900-fache Vergrößerung, zur Unterseite gekippt)

dampfen des Lösungsmittels 10 min der Luft ausgesetzt worden war. Durch das Ausdampfen des Lösungsmittels (hauptsächlich Aceton) erhöht sich an der Oberfläche die PVB-Konzentration und auch die DMF-Konzentration. Dadurch entstand beim Füllen eine etwa 0,03 mm dicke, effektive Schicht, die für das Verhalten der Membran bei der Umgekehrten Osmose entscheidend ist. Das Stützgewebe der asymmetrischen Membran in Abb. 50 ist wegen mangelhafter Bedampfung nicht deutlich abgebildet.

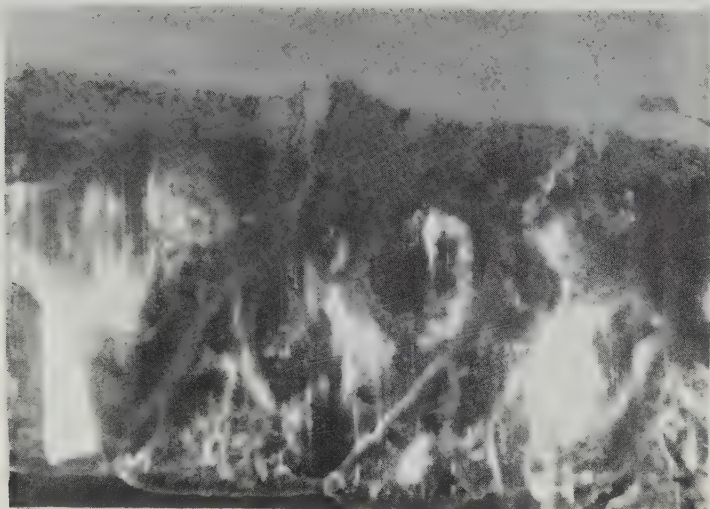


Abb. 50 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer asymmetrischen Membran der Ausgangslösung 22 % PVB, 25 % DMF und 53 % Äthanol nach 10 min Ausdampfzeit (900-fache Vergrößerung, zur Oberseite gekippt)

Die Gesamtdicke der Membran betrug 0,25 mm. In gleicher Weise erzeugte Filme wurden nach dem Füllen 30 min lang in einem 80 °C warmen Wasserbad nachbehandelt und anschließend bei Raumtemperatur gewässert. Der Wassergehalt der nachbehandelten Membran betrug 70 Gew%. Unbehandelte asymmetrische Membranen aus PVB hatten einen Wassergehalt von 83 Gew%.

Die rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme (Abb. 51) zeigt eine nachbehandelte Membran. Das bei der

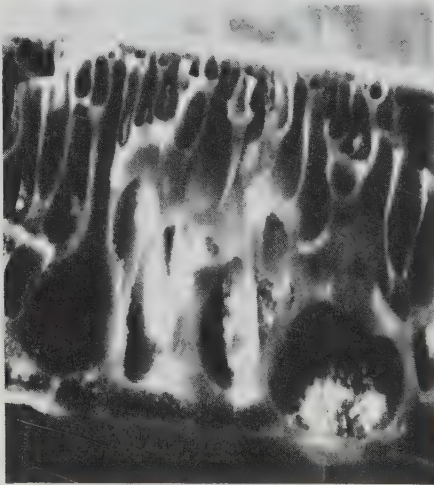


Abb. 51 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer sofort gefällten asymmetrischen Membran der Ausgangslösung 22 % PVB, 25 % DMF und 53 % Äthanol mit anschließender 30 min langer Nachbehandlung in 80 °C heißem Wasser (900-fache Vergrößerung, zur Unterseite gekippt)

Wärmebehandlung aufgetretene Schrumpfen der Membran spiegelt sich in der dickeren und dichteren effektiven Schicht der Membran wieder. Außerdem ist durch die Behandlung mit heißem Wasser der als Stützgewebe dienende Unterbau der asymmetrischen Membran enger geworden.

In Abb. 52 ist die Abhängigkeit des Wassergehaltes asymmetri-

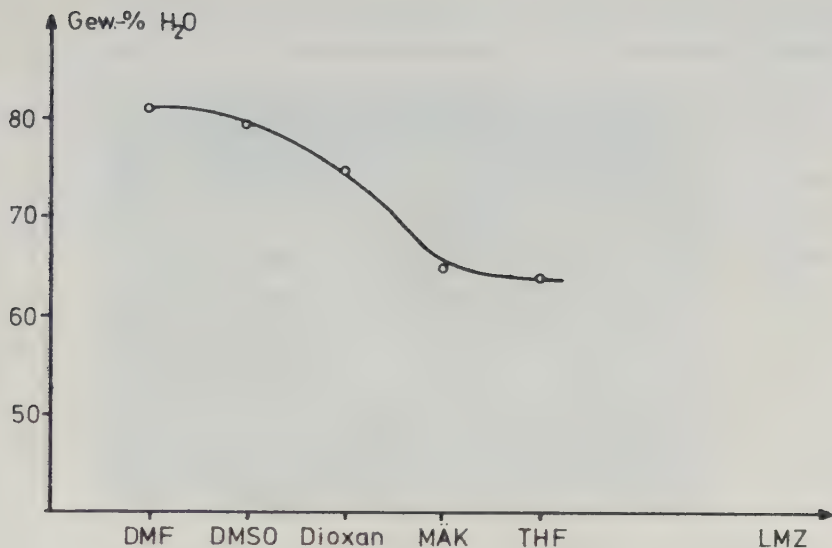


Abb. 52 Abhängigkeit des Wassergehaltes asymmetrischer Membranen aus PVB bei 25 °C von dem Lösungsmittelzusatz (LMZ) unter sonst gleichen Herstellungsbedingungen

(Ausgangslösung: 30 Gew% PVB, 25 Gew% LMZ, 45 Gew% Äthanol)

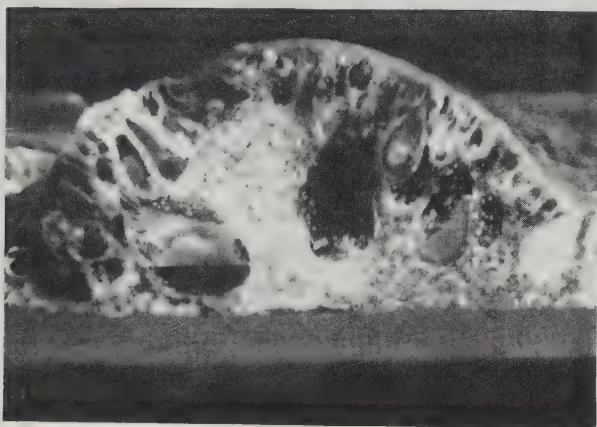
DMF = Dimethylformamid, DMSO = Dimethylsulfoxid,

MÄK = Methyläthylketon, THF = Tetrahydrofuran

scher Membranen aus PVB bei 25 °C vom Lösungsmittelzusatz unter sonst gleichen Herstellungsbedingungen dargestellt. Die Ausgangslösung hatte jeweils die Zusammensetzung von 30 Gew% PVB, 25 Gew% Lösungsmittelzusatz und 45 Gew% Äthanol. Der Wassergehalt und die damit verbundene Porosität der Membranen nimmt in der Reihenfolge der Zusätze "DMF, DMSO, Dioxan, MÄK und THF" ab.

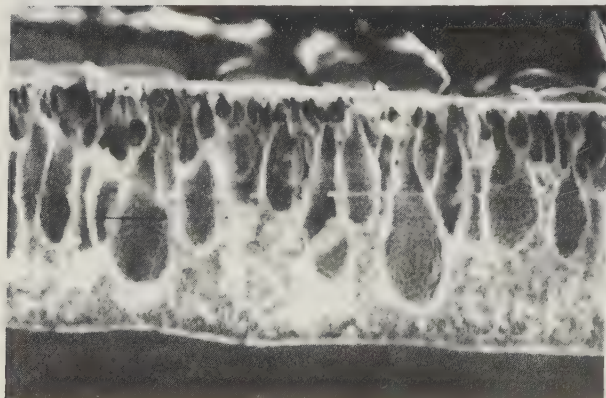
Die Abb. 53 a und 53 b zeigen, daß durch verschiedene Lösungsmittelzusätze auch die Membranstrukturen verändert werden können. In Abb. 53 a ist die rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme einer PVB-Membran abgebildet, die aus einer Lösung gefällt wurde, der 25 Gew% Methyläthylketon zugesetzt war. Diese Membran weist eine zerfurchte und grobstrukturierte Oberfläche auf, während die Unterseite glatt ist. Man erkennt, daß sich beim Fällern auf der Glasfläche der Platte eine relativ dünne und dichte Schicht gebildet hat. Die mittlere Dicke der Membran betrug etwa 0,5 mm. Mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittelzusatz ergaben sich ähnliche Strukturen wie mit Methyläthylketon. Auch Zusätze von Ameisensäure bis zu 5 Gew% bewirkten in beiden Fällen keine Glättung der Oberfläche. Membranen, die aus Lösungen mit DMSO als Zusatz gefällt wurden, hatten ähnliche Strukturen wie Membranen, die aus Ausgangslösungen mit vergleichbaren Mengen an DMF hergestellt worden waren (siehe Abb. 48 und 49).

Abb. 53 b zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Membranquerschnitts. Die Ausgangslösung hatte in diesem Fall die Zusammensetzung von 30 Gew% PVB, 25 Gew% Dioxan, 45 Gew% Äthanol. Die Oberfläche dieses Filmes ist glatter als die Unterseite. Jedoch schließt sich hier nach dem grobporigen Teil des Stützgewebes eine relativ dichte Schicht an, die während des Fällvorganges an der Glasplatte entstanden ist. Die Dicke der Membran betrug etwa 0,5 mm. Filme, die aus Lösungen mit Dioxanzusatz gefällt wurden, waren feiner strukturiert als Membranen, bei denen die Ausgangslösungen DMF oder DMSO enthielten und die unter sonst gleichen Bedingungen hergestellt wurden.



(a)

Abb. 53 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Querschnitts von asymmetrischen PVB-Membranen, die aus Lösungen mit verschiedenen Lösungsmittelzusätzen unter sonst gleichen Bedingungen gefällt wurden;
(a) Ausgangslösung: 30 Gew% PVB, 25 Gew% Methyläthylketon, 45 Gew% Äthanol, 400-fache Vergrößerung



(b)

(b) Ausgangslösung: 30 Gew% PVB, 25 Gew% Dioxan, 45 Gew% Äthanol, 400-fache Vergrößerung

4. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Bei der Osmose von Zuckerlösungen stellte sich heraus, daß die PVA(008)-Membran für Zuckermolekel praktisch impermeabel ist, d. h. der chemische Fluß ist vernachlässigbar. In diesem Fall wurde für den Transport des Wassers durch die PVA(008)-Membranen eine Aktivierungsenergie von $5,9 \pm 0,2$ Kcal/mol gefunden. Dieser Wert stimmt mit dem bei früheren Untersuchungen erhaltenen Wert von $6,0 \pm 0,2$ Kcal/mol innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Die Aktivierungsenergie für den Wassertransport durch die Membran entspricht etwa der Energie für die Wasserstoffbrückenbindung zu Sauerstoff.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität konzentrierter Lösungen von Polyvinylalkoholen in Wasser wurden für die Platzwechselvorgänge, die das Fließverhalten bestimmen, Aktivierungsenergien beobachtet, die mit wachsender Konzentration einem Grenzwert von 6,0 bis 6,2 Kcal/mol zustreben [115]. Dieser Wert kann mit großer Wahrscheinlichkeit den Platzwechselprozessen in der weiteren Solvathülle der Makromolekel zugeordnet werden.

Demnach wäre die semipermeable, gequollene PVA-Membran als Löslichkeitsmembran aufzufassen. Der Transport des Wassers durch die Membran erfolgt in der Weise, daß auf der einen Seite Wasser aus den Solvathüllen des Membranmaterials in die Lösung übertritt, während von der anderen Seite des reinen Wassers her der Verlust wieder aufgefüllt wird.

Die Auffassung, daß die PVA-Membran eine Löslichkeitsmembran

ist, wird noch durch die Beobachtung gestützt, daß unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose Wasser und DMSO mit nahezu gleicher Geschwindigkeit durch die Membran hindurchtreten. Da DMSO ein ebenfalls gutes Lösungsmittel für PVA wie Wasser ist, kann die in etwa gleiche Permeabilität der Membran für die beiden Lösungsmittel im Sinne einer Löslichkeitsmembran gut verstanden werden.

Die Geschwindigkeit für den Transport der Chlorid-, Sulfat- bzw. Bicarbonationen durch die PVA-Membran ist geringer als die Transportgeschwindigkeit des Wassers. Möglicherweise ist das eine Folge davon, daß die Salzionen eine Störung des Aufbaues der Solvathüllen, die die Maschen des Netzwerkes verschließen, verursachen. Außerdem werden mehrere miteinander gekoppelte Platzwechsel von Molekeln der Solvathülle bei ihrer Diffusion benötigt. Das Rückhaltevermögen für Chlorid-, Bicarbonat- und Sulfationen nimmt in der angegebenen Reihenfolge jeweils um etwa das Doppelte zu.

Die homogenen PVA-Filme, nämlich die Folie PVA (008), sowie die durch Tempern und die durch Verestern mit Dicarbonsäuren hergestellten Membranen, haben ähnliche Eigenschaften. Mit ansteigender Tempertemperatur nimmt die Verätherung zu. Ebenso wird mit wachsender Konzentration der Dicarbonsäuren die Vernetzung der Filme größer. Entsprechend zeigen die Membranen mit zunehmender Tempertemperatur, bzw. zunehmender Dicarbonsäurekonzentration abnehmende Quellfähigkeit und bei gleichen Arbeitsdrucken und Konzentrationen der Versuchslösungen geringere Produktflüsse unter den Bedingungen der Umgekehrten Osmose.

Die Umgekehrte Osmose an binären Gemischen von organischen Flüssigkeiten mit Wasser ergab mit abnehmender Dielektrizitätskonstanten des organischen Lösungsmittels günstigere Trenneigenschaften der PVA-Membranen. Das System "Aceton/Wasser" wird besser getrennt als das System "Äthanol/Wasser". Die geringste Selektivität besteht gegenüber dem Gemisch "DMSO/Wasser". Die Dielektrizitätskonstanten der betrachteten Flüssigkeiten bei 25 °C sind:
Wasser: 78,5; DMSO: 48,1; Äthanol: 24,3 und Aceton: 19,8.

Ferner wurden die Mischungslücken in den Systemen "Äthanol/Polyvinylacetal/Wasser" untersucht. Die Löslichkeit der polymeren Vinylacetale in Wasser sinkt mit steigendem Acetalierungsgrad, d. h. mit abnehmender Anzahl freier Hydroxylgruppen in den Makromolekeln. Da das System "Äthanol/PVB/Wasser" die größte Mischungslücke hatte, wurden aus Lösungen des PVB die Herstellung asymmetrischer Membranen näher untersucht. Aus PVB-Lösungen in Äthanol mit einem DMF-Zusatz gelingt die Herstellung von grobporigen, asymmetrischen Membranen, indem die zum Film ausgezogene Lösung in Eiswasser gefällt wird. Durch Nachbehandlung mit heißem Wasser sinkt die Porosität der Membran aufgrund einer irreversiblen Schrumpfung. Während homogene Filme aus PVB für Wasser impermeabel sind, weisen die asymmetrischen Membranen aus diesem Material einen Produktfluß auf und wirken selektiv auf Chloridionen. Die Asymmetrie der PVB-Membranen wird durch Aufnahmen, die mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes hergestellt wurden, bestätigt.

Der Wassergehalt und die damit verbundene Porosität der asym-

metrischen PVB-Membranen werden durch die Art des Lösungsmittelzusatzes zur Ausgangslösung beeinflusst. Der Wassergehalt der Filme, die aus Lösungen mit verschiedenen Zusätzen und unter sonst gleichen Bedingungen gefällt wurden, sinkt in der Reihenfolge der Lösungsmittelzusätze: "DMF, DMSO, Dioxan, Methyläthylketon und Tetrahydrofuran". Entsprechend ändern sich die Strukturen der PVB-Membranen unter dem Einfluß des Lösungsmittelzusatzes. Durch Zugabe von Methyläthylketon, Tetrahydrofuran und Dioxan zu den Ausgangslösungen entstehen Membranen mit mehr oder weniger dichten Schichten unterhalb des grobporigen Stützgewebes.

5. Anhang

Abb. 24

$x_Z = 0,005$

t [min]	H ₂ O [ml]
60	0,5
120	1,0
180	1,5
240	2,0
300	2,5
360	3,0
420	3,4

Fluß: $0,23 \cdot 10^{-5}$ [g/cm² sec]

$x_Z = 0,0075$

t [min]	H ₂ O [ml]
60	0,7
120	1,5
180	2,2
240	3,0
300	3,7

Fluß: $0,34 \cdot 10^{-5}$ [g/cm² sec]

$x_Z = 0,01$

t [min]	H ₂ O [ml]
68	1,1
120	2,0
180	3,0
258	4,2

Fluß: $0,46 \cdot 10^{-5}$ [g/cm² sec]

Abb. 25

T [°K]	1/T (10 ²)	ln W
293,15	0,3411	- 9,0652
298,15	0,3354	- 8,8912
303,15	0,3299	- 8,7279
308,15	0,3245	- 8,5632

Abb. 26

(Die Werte für den Versuch mit der Zuckerlösung entsprechen denen in Abb. 24 für $x_Z = 0,01$ (= 14 atm als osmotischer Druck))

3,95 Gew% Na_2SO_4

(12 atm)

t [min]	H ₂ O [ml]
60	0,8
120	1,7
180	2,5
245	3,4
300	4,1
360	4,9
420	5,6

1,75 Gew% NaCl

(12 atm)

t [min]	H ₂ O [ml]
30	0,2
60	0,5
90	0,6
120	0,8
150	0,9
230	1,3
290	1,7
350	1,9

Abb. 27

T [°C]	Wasserfluß [g/cm ² sec (10 ⁵)]
40	2,4
65	0,9
100	0,5
150	0,4

Abb. 28

($\frac{\text{g Äpfelsäure}}{100 \text{ g PVA (45000)}} \quad)$	Wasserfluß [g/cm ² sec (10 ⁵)]
0,4	0,66
0,7	0,58
1,5	0,53
3,0	0,52
15,0	0,43

Abb. 29

Art der zugegebenen Dicarbonsäure	Wasserfluß [g/cm ² sec (10 ⁵)]
Oxalsäure	1,6
Malonsäure	1,5
Bernsteinsäure	1,5
Dichlorbernsteinsäure	1,1
Zitronensäure	1,2
Weinsäure	0,8
Maleinsäure	0,7
Adipinsäure	0,8
Äpfelsäure	0,6
Fumarsäure	0,5

Abb. 30

Gemessen in 3,75 Gew% Na_2SO_4 -Lösung nach Wässern der Membran in destilliertem Wasser

Gemessen in 3,72 Gew% Na_2SO_4 -Lösung nach Wässern der Membran in 3,75 Gew% Na_2SO_4 -Lösung

t [min]	H ₂ O [ml]	t [min]	H ₂ O [ml]
60	0.8	60	0.8
120	1.7	120	1.6
180	2.5	240	3.2
245	3.4	360	4.7
300	4.1	420	5.5
360	4.9		
420	5.6		

Flußmittelwert:
3.8 [$\text{g}/\text{cm}^2 \text{ sec}$] 10^{-5}

Flußmittelwert:
3.7 [$\text{g}/\text{cm}^2 \text{ sec}$] 10^{-5}

Gemessen in 3,5 Gew% NaCl -Lösung nach Wässern der Membran in destilliertem Wasser

Gemessen in 3,5 Gew% NaCl -Lösung nach Wässern der Membran in 3,5 Gew% NaCl -Lösung

t [min]	H ₂ O [ml]	t [min]	H ₂ O [ml]
70	0.8	65	0.7
130	1.4	115	1.2
200	2.1	190	2.0
260	2.7	290	2.9
338	3.4	370	3.5
410	4.0	420	3.9

Flußmittelwert:
2.8 [$\text{g}/\text{cm}^2 \text{ sec}$] 10^{-5}

Flußmittelwert:
2.7 [$\text{g}/\text{cm}^2 \text{ sec}$] 10^{-5}

Abb. 31

Druck	Produkt- fluß PR	Chlorid- fluß	Sulfat- fluß	R_{Cl^-}	$R_{SO_4^{2-}}$
[bar]	[g/cm ² sec] (10 ⁴)	[g/cm ² sec] (10 ⁶)	[g/cm ² sec] (10 ⁸)	[%]	[%]
40	0.10	0.17	0.41	15	81
50	0.10	0.18	0.34	19	85
70	0.11	0.19	0.29	22	88
101	0.13	0.20	0.21	29	93

Abb. 32

	Film 50:	Film 52:	Film 55:
Druck	Produktfluß	Produktfluß	Produktfluß
[bar]	[g/cm ² sec] (10 ⁴)	[g/cm ² sec] (10 ⁴)	[g/cm ² sec] (10 ⁴)
30	0.12		0.13
40	0.14	0.08	0.16
50	0.16	0.09	0.17
61	0.16	0.09	0.18
71	0.17	0.09	0.19
81	0.18	0.09	0.19
91	0.18		0.20
101	0.18	0.09	0.20

Abb. 33

Druck [bar]	Film 50:	Film 52:	Film 55:
	Chloridfluß	Chloridfluß	Chloridfluß
	[g/cm ² sec] (10 ⁶)	[g/cm ² sec] (10 ⁶)	[g/cm ² sec] (10 ⁶)
30	0.23	0.12	0.25
40	0.26	0.13	0.29
50	0.28	0.14	0.30
61	0.28	0.14	0.31
71	0.28	0.14	0.31
81	0.29	0.14	0.31
91	0.29		0.32
101	0.29	0.14	0.33

Abb. 34

Druck [bar]	Film 50:	Film 52:	Film 55:
	HCO ₃ ⁻ -Fluß	HCO ₃ ⁻ -Fluß	HCO ₃ ⁻ -Fluß
	[g/cm ² sec] (10 ⁸)	[g/cm ² sec] (10 ⁸)	[g/cm ² sec] (10 ⁸)
30	0.16	0.09	0.15
40	0.15	0.09	0.16
50	0.14	0.09	0.19
61	0.14	0.07	0.17
71	0.14	0.08	0.20
81	0.13	0.08	0.20
91	0.12		0.20
101	0.13	0.07	0.19

Abb. 35

	Film 50:	Film 52:	Film 55:
Druck	Sulfatfluß	Sulfatfluß	Sulfatfluß
[bar]	[g/cm ² sec]	[g/cm ² sec]	[g/cm ² sec]
	(10 ⁷)	(10 ⁷)	(10 ⁷)
30	0.19	0.07	0.40
40	0.18	0.06	0.40
50	0.16	0.05	0.35
61	0.14	0.04	0.31
71	0.13	0.04	0.28
81	0.11	0.03	0.27
91	0.11		0.24
101	0.11	0.02	0.22

Abb. 36

	Film PVA (008):			Film 52 a:	
Druck	Produktfluß	Reiner Wasserfluß	R-Zucker	Produktfluß	R-Zucker
[bar]	[g/cm ² sec]	[dto.]	[%]	[g/cm ² sec]	[%]
	(.10 ⁴)			(.10 ⁴)	
20				0.12	87
30	0.06	0.10	99.5	0.13	92.3
40	0.08		99.5	0.15	94.5
50	0.10	0.12	99.7	0.16	95.7
61	0.10	0.14	99.5	0.17	97.7
71	0.12	0.14	99.3	0.18	98.5
81	0.13	0.15	99.8	0.18	99.0
91	0.14	0.16	99.8	0.19	99.5
101	0.14	0.16	99.5	0.19	99.5

Abb. 37

Äthanol/Wasser		DMSO/Wasser		Aceton/Wasser	
y	x	y	x	y	x
[Gew%]	[Gew%]	[Gew%]	[Gew%]	[Gew%]	[Gew%]
6	7	7.5	9.9	7	12.5
7	13	13.5	18.0	19.5	45.5
9.5	18.5	33.5	36	30.5	55.5
14.5	29	52.5	56	53	70
21.5	38	67	70	80.5	88.5
32	46	82.5	83.5		
48.5	60				
75.5	78.5				

Abb. 38

T	101 bar:		$R_{SO_4}^{2-}$	40 bar:	
	Produkt- fluß	R_{Cl^-}		Produkt- fluß	
[°C]	[g/cm ² sec] (10 ⁴)	[%]	[%]	[g/cm ² sec] (10 ⁴)	
25	0.11	31	94	0.08	
30	0.13	29	93	0.10	
35	0.15	28	94	0.11	
40		27	94	0.12	
45	0.16	21	90	0.12	

Abb. 39

(gemessen in den durchströmten Zellen, alle Werte sind Mittelwerte von 6 getesteten Membranen PVA (008)).

c_{NaCl} [Gew%]	Produktfluß [g/cm ² sec] (.10 ⁴)	Chloridfluß [g/cm ² sec] (.10 ⁶)	R_{Cl^-} [%]
0.48	0.18	0.03	36
0.89	0.16	0.06	30
1.8	0.17	0.15	22
3.4	0.16	0.28	19
4.65	0.15	0.36	14

Abb. 40

(gemessen in den durchströmten Zellen, alle Werte sind Mittelwerte von 6 getesteten Membranen PVA (008)).

Strömungs- geschwin- digkeit [ml/min]	Produktfluß [g/cm ² sec] (10 ⁴)	Chloridfluß [g/cm ² sec] (10 ⁶)	R_{Cl^-} [%]
255	0.14	0.29	10
480	0.17	0.36	12
590	0.17	0.36	13
725	0.18	0.37	12
955	0.18	0.39	12
1180	0.18	0.37	12

Abb. 41

t [Tage]	Produktfluß [g/cm ² sec] (.10 ⁴)	Chloridfluß [g/cm ² sec] (.10 ⁷)	R _{Cl} ⁻ [%]
2	0.13	0.35	13
5	0.13	0.33	15
6	0.12	0.31	16
7	0.12	0.30	16
12	0.11	0.28	16
16	0.11	0.28	15
19	0.11	0.28	16
26	0.11	0.28	15
33	0.11	0.27	18

Abb. 42

Druck [bar]	Produktfluß [g/cm ² sec] (.10 ⁵)	Chloridfluß [g/cm ² sec] (.10 ⁸)	R _{Cl} ⁻ [%]
26	0.14	0.41	4
32	0.18	0.45	15
37	0.20	0.43	31
42	0.24	0.43	40
47	0.26	0.43	45
53	0.28	0.45	48
57	0.29	0.44	50
62	0.30	0.43	52

Abb. 44

(I = 74,8 $\pm$ 3 % Acetaldehydpolyvinylacetal
 II = 72,6 $\pm$ 3 % Acetaldehydpolyvinylacetal
 IV = 79,4 $\pm$ 3 % Acetaldehydpolyvinylacetal)

T [°C]	T [Gew%]	II [Gew%]	IV [Gew%]
26 - 27		0.01	
26	0.01		
23			0.01
20		0.02	
19	0.02		
18		0.03	0.02
17			0.03
16.5	0.03	0.05	
16		0.1	
15.5	0.1		
15		0.2	0.05
14.5	0.2		
14	0.4	1.0	
13.5		4.0	
13	1.0		0.1
12.5		4.0	
11			0.2
10			0.5
8.5			1.0
7.0			2.0
6.0			5.0

Abb. 45

(x = PVB, y = Wasser, z = Äthanol, alles in Gew%)

Mit Hilfe der Trübungstitration erhaltenen Punkte:

x			y			z		
0.8			21.4			77.8		
1.6			19.2			79.2		
2.5			17.9			79.6		
4.2			16.7			79.1		
5.8			16.8			77.4		
7.5			16.5			76.0		

Mischpunkt M_{1-2}			Zu M gehörende flüssige Phase			Zu M gehörende feste Phase		
x	y	z	x	y	z	x	y	z
6.8	59.6	33.6	0.5	35.5	64.0	32		
5.3	68.3	26.4	0.3	27.5	72.5	30		

Abb. 46

(B = PVB, Bez. II, IV wie Abb. 44, x, y, z wie Abb. 45)

Mit Hilfe der Trübungstitration erhaltenen Punkte für II:

x	y	z
0.4	58.7	40.9
1.3	55.2	43.5
2.3	54.1	43.6
3.3	52.3	44.4
4.2	52.9	42.9
5.9	50.8	43.3
7.6	49.4	43.0
8.5	49.9	41.6

Abb. 46

(Fortsetzung)

Mischpunkt M_{1-2}			Zu M gehörende flüssige Phase			Zu M gehörende feste Phase		
x	y	z	x	y	z	x	y	z
2.0	80.4	17.6		82	18	40		
6.9	59.4	33.7	0.5	62.5	37	46.5		

(B = PVB, Bez. II, IV wie Abb. 44, x, y, z wie Abb. 45)

Mit Hilfe der Trübungstitration erhaltenen Punkte für IV:

x	y	z
0.5	48.4	51.1
1.6	45.9	52.5
2.8	44.9	52.3
3.8	45.4	50.8
4.9	45.3	49.8
6.9	42.6	50.5
8.7	42.0	49.3
9.8	42.1	48.1
12.3	38.5	49.2

Mischpunkt M_{1-2}			Zu M gehörende flüssige Phase			Zu M gehörende feste Phase		
x	y	z	x	y	z	x	y	z
7	59	34		63.5	36.5	54		
6	64.6	29.4		68	32	56.9		

Abb. 47

Druck [bar]	Produktfluß [g/cm ² sec] (10 ⁵)	Chloridfluß [g/cm ² sec] (10 ⁸)	R _{Cl} ⁻ [%]
5	0.33	0.92	9
10	0.53	1.40	13
15	0.90	2.4	13
20	1.20	3.2	15
25	0.16	4.2	14

Abb. 52

H ₂ O [Gew%]	Art des Lösungsmittelzusatzes
81	DMF
80	DMSO
75	Dioxan
65	Methyläthylketon
64	Tetrahydrofuran

6. Literaturverzeichnis

1. L. Junghahn, Umschau (1961) Heft 9, S. 273
2. B. C. Drude, Umschau (1967) Heft 12, S. 375
3. F. Shenouda, Rheinstahl-Technik, 4/70, S. 178
4. S. B. Tuwiner, L. P. Miller, Diffusion and Membrane Technology, Reinhold Publishing Corporation, New York (1962)
5. C. W. Saltonstall, Jr., Enviromental System Division, Aerojet - General Corporation, El Monte, California
6. S. B. Sachs, H. K. Lonsdale, 3rd International Symposium of Fresh Water from the Sea, Vol. 2 (1970) S. 561 - 78
7. C. E. Reid, E. J. Breton, Journal of applied Polymer Science, Vol. I, No. 2 (1959) S. 133 - 143
8. N. Lakshminarayanaiah, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 74, No. 11 (1970) S. 2385
9. S. Sethen, Journal of applied Polymer Science, Vol. III, No. 9 (1960) S. 368
10. G. N. Richards, Journal of applied Polymer Science, Vol. 8 (1964) S. 2269 - 2280
11. E. R. Thornton, V. Stannett, M. Szwarc, Journal of Polymer Science, Vol. XXVIII, No. 117 (1958) S. 465
12. R. Y. M. Huang, M. Fels, Chemical Engineering Progress Symposium Series, No. 91, Vol. 65 (1969) S. 52
13. W. Pusch, D. Woermann, Naturwissenschaften, 55. Jg., Heft 5 (1968) S. 288
14. G. Thau, R. Bloch, O. Kedem, Desalination 1 (1966) S. 129 - 138
15. J. S. Johnson, K. A. Krauss, A. E. Marcinkowsky, Franz. Patent, No. 1 497 292 B 01 d (1967)
16. U. Merten, Desalination by Reverse Osmosis, M.I.T. Press, Cambridge, Mass., USA (1966)

17. T. K. Sherwood, P. L. Brian, R. E. Fisher, I&EC, Fundamentals, Vol. 6, No. 1 (1967)
18. S. Sourirajan, Reverse Osmosis, Academic Press, New York (1970)
19. Ajax International Corp.: interner Bericht
20. R. W. Baker, H. Strathmann, Journal of applied Polymer Science, Vol. 14 (1970) S. 1197 - 1214
21. Amicon Corporation, Scientific Systemy Division, Lexington, Mass., USA 02173
22. R. L. Mesow, A. J. Morgow, Jr., Food Technology 22 (1968) S. 915 - 917
23. E. Lowe, E. L. Durkee, A. J. Morgow, Jr., Food Technology 22 (1968) S. 969 - 973
24. R. L. Mersow, L. F. Ginnette, A. J. Morgow, Jr., Dechema Monographien, Band 63 (1969) S. 179 - 201
25. R. L. Mersow, L. F. Ginnette, Applied Polymer Symp. 13, (1970) S. 309 - 322
26. C. O. Willits, J. C. Underwood, U. Merten, Food Technology 21 (1967) S. 24 - 26
27. J. Kopećec, S. Sourirajan, Canad. J. Chem. 47 (1969) S. 3467
28. T. Matsura, S. Sourirajan, Division of Chemistry, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, interner Bericht
29. P. Dejmek, Chemical Engineering Science, Vol. 27 (1972) S. 1577 - 1581
30. B. L. Bansfield, Chemistry and Industrie 11 (1970) S. 348 - 351
31. N. Worley, Chemistry and Industrie 11 (1970) S. 352 - 357
32. R. Schlögl, Berichte der Bunsengesellschaft, Band 71, No. 8 (1967) S. 755
33. D. Vollhardt, Chem. Techn., 21, Heft 3 (1969) S. 150
34. P. Läger, Angew. Chem., 81. Jg., Nr. 2 (1969) S. 56

35. U. F. Franck, Berichte der Bunsengesellschaft, Band 71, No. 8 (1967) S. 789 und 864
36. J. W. Carter, British Chemical Engineering, Vol. 13, No. 5 (1968) S. 674
37. W. Kuhn, Zeitschrift für Elektrochemie, Band 55, Nr. 3 (1951) S. 207
38. T. Theorell, Berichte der Bunsengesellschaft, Band 71, Nr. 8 (1967) S. 814
39. H. Strathmann, Chemie-Ing.-Techn., 42. Jg., Nr. 17 (1970) S. 1095
40. A. J. Staverman, Trans. Faraday Soc. 48 (1952) S. 176
41. R. Schlögl, Stofftransport durch Membranen, Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1964)
42. O. Kedem, S. R. Caplan, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) S. 1897
43. S. R. Caplan, J. theoret. Biol. 10 (1966) S. 209 und 11; (1966) S. 346
44. A. J. Staverman, Recueil. Trav. Pays-Bas 70 (1951) S. 344
45. O. Kedem, A. Katchalsky, Biochim. biophysica Acta 27 (1958) S. 229
46. H. Krämer, F. Sauer, Berichte der Bunsengesellschaft für physik. Chemie 71 (1967) S. 855
47. F. T. Talen, A. J. Staverman, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) S. 2794
48. H. G. Elias, Chemie-Ing.-Techn. 33 (1961) S. 359
49. R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, I&EC, Process Design Development 6 (1967) S. 231
50. A. L. Hodgkin, R. D. Keyes, J. Physiology 128 (1965) 61
51. K. Heckmann, Z. phys. Chemie, N. F. 44 (1965) S. 184 und 47 (1965) S. 1
52. K. Heckmann, H. Passow, Ber. Bunsengesellschaft phys. Chemie 71 (1967) S. 839

53. W. Kuhn, A. Ramel, *Helv. chim. Acta* 42 (1959) S. 293
54. W. Kuhn, P. Luger, *Helv. chim. Acta* 45 (1962) S. 21
55. R. J. Macey, R. M. Oliver, *Biophysic. J.* 17 (1967) S. 545
56. W. Kuhn, H.-J. Kuhn, D. H. Walters, H. Mayer, H. Eglin, *Experientia* 15 (1959) S. 275
57. T. Rosenberg, W. Wilbrandt, *Exp. Cell Res.* 9 (1965) S. 9
58. O. Kedem, A. Kleinzeller, A. Kotyk, *Membrane Transport and Metabolism*, Academic Press, New York (1961)
59. A. S. Michaels in E. S. Perry: *Advances in Separation and Purification*, J. Wiley & Sons, New York (1968)
60. J. S. Johnson, L. Dresner, K. A. Kraus in K. S. Spiegler: *Principles of Desalination*, Academic Press, New York (1966)
61. O. Kedem, K. S. Spiegler, *Desalination* 1 (1966) S. 311
62. R. Schlogl, *Z. physik. Chemie N. F.* 1 (1954) S. 305
63. W. E. Clark, *Science (Washington)* 138 (1963) S. 148
64. S. Manjikian, *I&EC, Product Res. Dev.* 6 (1967) S. 23
65. R. Haase, *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1963)
66. W. D. Harkins, H. H. Mc Laughlin, *J. Am. Chem. Soc.* 47 (1925) S. 2083
67. J. W. Mc Bain, R. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) S. 3534
68. J. W. Mc Bain, *Colloid Science*, D. C. Heath + Co, Boston, Mass., USA (1950) S. 55
69. A. K. Goard, *J. Chem. Soc.* 127 (1925) S. 2451
70. I. Langmuir, *J. Am. Soc.* 39 (1917) S. 1848
71. S. T. Yuster, personal communication, Sept. 1956
72. S. T. Yuster, S. Sourirajan u. a.: *Sea Water Demineralization by Surface Scimming Process*, Department of Engng., University of California, Los Angeles, Report No. 58 - 26 (1958)

73. R. Schlögl, Umschau (1971) Heft 3, S. 470
74. S. Loeb, S. Sourirajan, Adv. Chem. Ser. 38 (1962) S. 117
75. H. Strathmann, P. Scheible, Kolloid-Z. und Z. Polymere 246 (1971) S. 669
76. R. Zsigmondy, W. Bachmann, D.R.P. Nr. 329 117, Klasse 12 d, Gruppe 25 (1916)
77. R. Zsigmondy, W. Bachmann, D.R.P. Nr. 328 060, Klasse 12 d, Gruppe 25 (1917)
78. R. Zsigmondy, W. Bachmann, Holländisches Patent Nr. 4883, Klasse 12 d, Gruppe 25 (1917)
79. R. E. Kesting, J. Appl. Polymer Sci. 9 (1965) S. 663
80. B. Keilin, Off. of Saline Water Res. and Dev. Report, No. 117 (1964)
81. W. Banks, A. Sharples, J. Appl. Chem. 16 (1966) S. 28
82. S. Kimura, S. Sourirajan, I&EC, Process Des. Dev. 7 (1968) S. 197
83. H. Strathmann, P. Scheible, R. W. Baker, J. of Appl. Polymer Sci., Vol. 15 (1971) S. 811
84. M. Vollmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden und Leipzig (1939)
85. J. N. Stranski, R. Kaischew, Z. Phys. Chem. 26 (1934) 317
86. U. F. Franck, Werkstoff und Korrosion 5 (1963) S. 367
87. R. L. Riley, J. O. Gardner, U. Merten, Science 143 (1964) S. 801
88. R. L. Riley, U. Merten, J. O. Gardner, Desalination 1 (1966) S. 30
89. S. Loeb in: U. Merten, Desalination by Reverse Osmosis, Cambridge, Mass., USA (1966)
90. Ohya Haruhiko, S. Sourirajan, J. of Appl. Polymer Science, Vol. 15 (1971) S. 705
91. P. M. Fahey, H. E. Grethlein, Thayer School of Engineering, Dartmouth College, Hanover, New Hampshire, USA (1971)

92. R. Pilon, B. Kunst, S. Sourirajan, Division of Chemistry, National Research, Council of Canada, Ottawa, Canada (1971)
93. R. L. Riley, H. K. Lonsdale, C. R. Lyons, U. Merten, J. of Appl. Polymer Science, Vol. 11 (1967) S. 2143
94. B. Kunst, S. Sourirajan, J. of Appl. Polymer Science (1970) S. 723
95. B. Kunst, S. Sourirajan, Desalination 8 (1970) S. 139
96. B. Kunst, S. Sourirajan, J. of Appl. Polymer Science, Vol. 14 (1970) S. 1983 und S. 2559
97. C. E. Rogers, S. Sternberg, R. Salovey, J. of Polymer Science, Part A - 1, Vol. 6 (1968) 1409
98. D. D. Spatz, C. S. Miller, Dartmouth College, Thayer School of Engineering, Hanover, New Hampshire, USA, Final Report (1967)
99. C. E. Reid, E. J. Breton, J. of Appl. Polymer Science, Vol. 1, No. 2 (1959) S. 133
100. J. E. Flinn, Membrane Science and Technology, Plenum Press, New York (1970)
101. J. P. Agrawal, S. Sourirajan, J. of Appl. Polymer Science, Vol. 14 (1970) S. 1303
102. M. A. Frommer, J. Feiner, O. Kedem, R. Block, Desalination 7 (1970) S. 393
103. W. O. Herrmann, W. Haehnel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 (1927) S. 1782
104. W. O. Herrmann in: Franz Kainer, Polyvinylalkohole, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1949)
105. H. Staudinger, K. Frey, W. Stark, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 (1927) S. 1782
106. H. Staudinger, H. Warth, J. f. prakt. Chemie 155 (1940) S. 261
107. C. S. Marvel, C. E. Denoon, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 1045

108. M. Unbehend, Dissertation, Aachen (1961)
109. H. Staudinger, A. Schwalbach, Liebigs Ann. d. Chem. 488 (1931) S. 8
110. I. Jones, Brit. Plast. 15 (1943) S. 380
111. S. Peter, W. Noetzel, Kolloid-Z., Z. f. Polymere, Band 183, Heft 2 (1962) S. 97
112. S. Peter, H. Fasbender, Rheologica Acta, Band 3, Heft 2 (1963) S. 92
113. S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z., Z. f. Polymere, Band 188, Heft 1 (1963) S. 14
114. S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z., Z. f. Polymere, Band 196, Heft 2 (1964) S. 125
115. S. Peter, Naturwissenschaften, 52. Jg., Heft 5 (1965) 106
116. W. N. Gill, C. Tien, D. W. Zeh. I&EC, Fundamentals, Vol. 4, No. 4 (1965) S. 433 und Vol. 5, No. 3 (1966) S. 367
117. W. N. Gill, C. Tien, I&EC, Fundamentals, Vol. 15, No. 1 (1966) S. 149
118. U. Merten, H. H. Lonsdale, R. L. Riley, I&EC, Fundamentals, Vol. 3, No. 3 (1964) S. 211
119. H. P. Gregor, P. F. Bruins, M. Rothenberg, I&EC, Process Design Dev., Vol. 4, No. 1 (1965) S. 3
120. T. K. Sherwood, P. L. T. Brian, I&EC, Fundamentals, Vol. 4, No. 2 (1965) S. 113
121. P. L. T. Brian, I&EC, Fundamentals, Vol. 4, No. 4 (1965) S. 439
122. G. Kränzlein, A. Voss, W. Starck, D.R.P. 737 630 Schw. P. 157 937, I. G. Farbenindustrie A. G.
123. W. Haehnel, W. O. Herrmann, D.R.P. 480 866, Cons. f. elektrochem. Ind. G.m.b.H.
124. W. O. Herrmann, W. Haehnel, D.R.P. 743 861, F. P. 868 901, Dr. Wacker, Ges. f. elektrochem. Ind. G.m.b.H.

125. Houben-Weyl, Analytische Methoden, Analytik von sauerstoffhaltigen Atomgruppen, acyclische Organoxide, S. 427, 2. Bestimmung
126. I. Jones, Brit. Plast. mould. Prod. Tracer 15, Nr. 175 (1943) S. 380
127. H. Lux, Quantitative Analysen der anorganischen Chemie
128. H. Strathmann, Evaluation of Reverse Osmosis Cell Design presently used to test flat Sheet Membranes, Attachment 3 (1971).

LEBENS LAUF

Name: Dietmar Mittelstädt

geboren am: 14. 08. 1942

in: Lyck/Ostpreußen

Familienstand: verheiratet

Konfession: evangelisch

Schulen: 1949 - 1953 Volksschule in Clausthal-Z.
1953 - 1963 Gymnasium in Clausthal-Z.

Bundeswehr: 1963 - 1965 Luftwaffenausbildungsregiment 3,
Roth bei Nürnberg, Unteroffizier

Studium: 1965 - 1969 Chemiestudium an der Technischen
Universität Clausthal-Z., Diplomchemiker

Berufliche
Tätigkeit: Seit Januar 1970 am Institut für Technische
Chemie II der Universität Erlangen - Nürn-
berg als Verwalter der Dienstgeschäfte
eines wissenschaftlichen Assistenten.

